

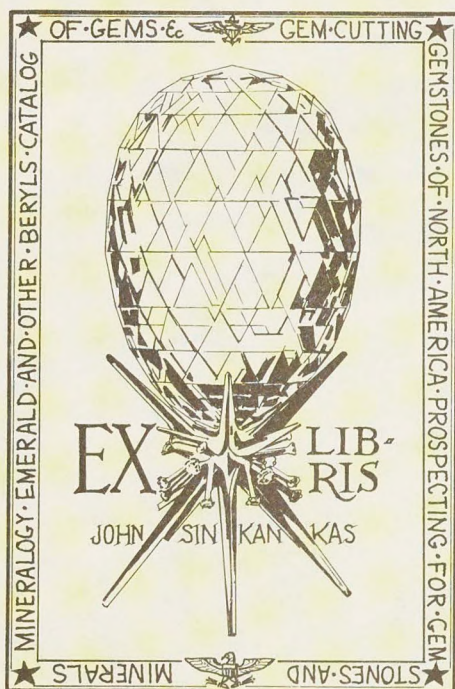
Simon

COLORATION
OF MINERALS

1908

SIMON

61



Ueberreicht vom Verfasser.

SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

NEUEN JAHRBUCH

FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.

Beilage-Band XXVI.

(S. 249—295.)

English transl. in Mineral Collector, Jan-Feb 1909, Nos. 11-12,
By E. T. Wherry.

Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut
der Universität Kiel.

5. Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben.

Von

Karl Simon aus Lübeck.



Zwischen
amethyst
Smoky quartz
tourmaline
topaz

Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Nägele).

1908.

Amethyst

Simon, K.

Beitrage zur Kenntniss der Mineralfarben

I. N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-
Bd. 26: 249-295.

II. Zeit Kryst, 1911, 49:397-400.

Ref. Erich Kaiser.

Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut
der Universität Kiel.

5. Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben.

Von

Karl Simon aus Lübeck.

Als dilut gefärbt bezeichnet man Mineralien, bei denen das färbende Agens nicht als mikroskopisch kleine Einschlüsse erkannt, sondern mit der Auflösung eines Farbstoffes in einer Flüssigkeit verglichen werden kann. VAN'T HOFF¹ hat hierfür den Begriff der festen Lösungen eingeführt, eine Annahme, die allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Unter den dilut gefärbten Mineralien zeichnet sich eine Anzahl durch große Empfindlichkeit der Farbe gegen höhere Temperatur, ja selbst gegen Tageslicht aus. Hierher gehören Rauchquarz, Amethyst, Steinsalz, Flußspat, Zirkon, Turmalin, Topas und viele andere.

Über den chemischen Charakter der färbenden Substanz herrscht große Meinungsverschiedenheit.

Die ersten Erklärungsversuche sind meistens nur Vermutungen und wenig durch Experimente gestützt. Die große Schwierigkeit, analytisch anorganische Substanz als färbendes Prinzip nachzuweisen, führte zu der Annahme, es seien flüchtige organische Verbindungen. SCHNEIDER² schrieb als erster die Farbe der Edelsteine flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu, 1855 soll er dies bei farbigen Quarzen nachgewiesen haben.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 1892.

² Pogg. Ann. 96. 282. 1855.

SÉNARMONT'S¹ künstliche Färbung von salpetersaurem Strontium durch einen Absud von Campecheholz und ähnliche Versuche scheinen die Meinung aufgebracht zu haben, daß eine größere Zahl von Mineralfarben durch organische Substanzen bewirkt werde.

Von dieser Ansicht ausgehend, schrieb LÉVY² auch die grüne Färbung des Smaragd Kohlenwasserstoffen zu, nachdem es ihm gelungen war, darin 0,09 % C und 0,05 % H festzustellen. Später zeigte FRIEDRICH WÖHLER³, daß die Farbe auf geringe Spuren von Chromoxyd zurückgeführt werden kann; HAUTEFEUILLE und PERREY⁴ wandten es mit Erfolg bei der künstlichen Darstellung von Smaragd als färbendes Agens an.

SANDBERGER (dies. Jahrb. 1881. I. 258) fand beim Aufschließen des dunklen Zirkons deutliche Kupferreaktion und glaubte, ein Oxyd dieses Metalles sei die färbende Substanz.

Weitere Untersuchungen stellte WYROUBOFF⁵ an. In seiner Arbeit: „Sur les substances colorantes des fluorines“ wies er nach, daß gefärbter Flußspat beim Erwärmen neben Phosphoreszenz Gewichtsabnahme zeigt und daß geringe Mengen von CO₂ und H₂O zu bestimmen waren. Hieraus schloß auch er auf eine organische Substanz als färbendes Prinzip. Anderseits fanden LÖW⁶, MOISSAN und BECQUEREL⁷ im Wölsendorfer Flußspat und in anderen tiefblauen Varietäten freies Fluor.

BECQUEREL⁸ gelang es auch, entfärbten Flußspat und Steinsalz durch Kathodenbestrahlung an der Oberfläche violett und braun zu färben. Diese Erscheinung war allerdings durch die Theorie der organischen Farbsubstanz nicht zu erklären.

Zu ähnlichen Resultaten wie WYROUBOFF kam FORSTER⁹.

¹ Compt. rend. 38. 101. — Pogg. Ann. 1854. 91. 491.

² B. LÉVY, Ann. Chim. Phys. [1858.] [3.] 55. 5.

³ F. WÖHLER, „Über das Färbende im Smaragd“. Pogg. Ann. 1864. 122. 492.

⁴ P. HAUTEFEUILLE et A. PERREY, „Sur la reproduction de la phénacite et de l'émeraude“. Compt. rend. [1888.] 106. 1800.

⁵ Bull. soc. chim. [Paris 1866.] [Neue Reihe.] 5. 334.

⁶ O. LÖW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. [1881.] 14. 1144.

⁷ H. BECQUEREL et H. MOISSAN, Compt. rend. [1890.] 111. 669.

⁸ H. BECQUEREL, Compt. rend. [1885.] 101. 205.

⁹ A. FORSTER, „Studien über die Färbung der Rauchquarze oder sogen. Rauchtöpfe“. Pogg. Ann. 143. 1871. 171.

Beim Glühen von Rauchquarz erhielt er eine empyreumatisch riechende Flüssigkeit und einen als Kohle angesprochenen Beschlag, während der Quarz sich entfärbte.

O. LEHMANN¹, J. W. RETGERS² und ROSENBUSCH³ erweiterten die Kenntnis der durch organische Substanz dilut gefärbten anorganischen und organischen Salze. Diese Arbeiten ließen schon erkennen, daß unorganische Salze nur in Ausnahmefällen eine Färbung durch organische Substanz erhalten, aber RETGERS glaubte doch ganz allgemein, mit wenigen Ausnahmen organische Substanz als Träger der Farbe annehmen zu müssen.

Auf einen ganz entgegengesetzten Standpunkt stellte sich WEINSCHENK⁴. Er suchte überall den anorganischen Charakter der färbenden Agentien zu erweisen und nahm analog den durch Metalloxyde gefärbten Glasflüssen auch für natürliche Farben höhere oder niedere, z. T. noch hypothetische Oxyde an.

Demgegenüber verteidigten L. WÖHLER und K. v. KRAATZ-KOSCHLAU⁵ für eine bestimmte Anzahl von Mineralien mit aller Energie den organischen Charakter des Pigments. Sie wiesen qualitativ und quantitativ das Vorhandensein von C, H und N in Zirkon, Rauchquarz, Amethyst, Cölestin, Flußspat, Apatit, Baryt, Steinsalz, Kalkspat, Mikroklin und Topas nach. Den qualitativen Nachweis eines organischen Farbstoffes hielten sie für erbracht, wenn das Mineral beim Glühen empyreumatisch roch, im O-Strome CO₂ lieferte und während der Entfärbung Phosphoreszenz zeigte.

SPEZIA (dies. Jahrb. 1877. -304-; 1900. II. -344-), der schon früher die Farbe des braunen Zirkons auf eine Spur von Eisen, also einen anorganischen Körper zurückgeführt, aber daneben die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zugegeben hatte, brachte in seiner zweiten Arbeit weitere Beweise für den anorganischen Charakter des Farbstoffes, und auch WEINSCHENK⁶ blieb bei seiner Ansicht.

¹ O. LEHMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891. 8. 543.

² J. W. RETGERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 1893. 12. 600.

³ ROSENBUSCH, Mikrosk. Physiogr. d. Min. 1892. p. 210.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem. 12. 1896. p. 375.

⁵ TSCHERMAK, Min. u. petr. Mitt. 18. 1899. p. 304 u. 447.

⁶ Ibid. 1900. 19. 144.

Gegen WÖHLER und K. v. KRAATZ-KOSCHLAU wandte sich auch NABL¹, der im Amethyst Rhodaneisen als Farberzeuger nachgewiesen hatte. Durch weitere Analysen bestätigte er das Vorhandensein von Schwefel und Stickstoff.

Eine sehr umfangreiche Literatur ist über das blaue Steinsalz vorhanden; in ziemlicher Ausführlichkeit ist sie von FOCKE und BRUCKMOSER² zusammengestellt. Auch beim Steinsalz schwankte man zwischen organischem und anorganischem färbenden Agens. Die Möglichkeit, die blaue Färbung des Steinsalzes künstlich auf verschiedene Weise zu erzeugen, hat auch zu verschiedenen Ansichten über die Konstitution des Farbstoffes geführt. Mehreren Forschern gelang, es einerseits durch Na-Metalldämpfe, anderseits durch Kathodenbestrahlung das Blau zu erzielen, und man führte es teils auf Subhalogenide, teils auf kolloidale Lösung des Metalles in Chlornatrium zurück.

WÖHLER und KASARNOWSKY³ verfochten die Auffassung, daß natürliches blaues Steinsalz einen organischen Farbstoff enthält. Sie suchten Unterschiede zwischen natürlich und künstlich gefärbtem Natriumchlorid und machten besonders auf die verschiedenen Entfärbungstemperaturen aufmerksam. Im Laufe der Zeit mehrten sich jedoch die Beweise für anorganische Färbung, und SIEDENTOPF⁴ gelang es schließlich, auch die Meinungsdivergenz zwischen Metall und Subhalogeniden zugunsten des Na-Metalles zu entscheiden. Bei ultramikroskopischer Untersuchung fand er bei natürlich und künstlich durch Na-Dampf gefärbtem Steinsalz die gleiche Anordnung und optische Beschaffenheit des Pigments.

J. KÖNIGSBERGER⁵ wiederholte die Versuche von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU bei Rauchquarz. Er bestätigte das Vorhandensein minimaler Mengen von Kohlensäure und Wasser, seine Gewichtsverluste betrugen aber nur $\frac{1}{10}$ derjenigen von WÖHLER. Dessen höhere Zahlen führte KÖNIGSBERGER auf an-

¹ Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Wien. (3.) 2. 1899. — TSCHERMAK. 1900. Neue Folge. 19. 273.

² TSCHERMAK, Min. u. petr. Mitt. 1906. Neue Folge. 25. 43.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905. 47. 353.

⁴ Ber. d. d. phys. Ges. Jahrg. 3. H. 21. p. 268.

⁵ TSCHERMAK, Min. u. petr. Mitt. 1900. p. 148.

haftendes Wasser zurück. Die färbende Substanz hielt er nicht für flüchtig und daher auch nicht für erwiesen, daß es ein Kohlenwasserstoff sei. Er erwähnte auch die Arbeit von LENARD und KLATT¹, aus der hervorgeht, daß Pyrophosphoreszenz eine durch Wärme beschleunigte Phosphoreszenz und keineswegs ein Anzeichen für das Vorhandensein von organischer Substanz ist.

Endlich konnte WÜLFING² den Glühverlust bei der Entfärbung von Rauchquarz auf 0,0003 % reduzieren. Damit dürfte er wohl gezeigt haben, daß an eine Isolierung des Farbstoffes durch Destillation nicht zu denken ist. Seine äußerst exakten Messungen ergaben noch, daß die optischen Konstanten durch das Pigment nicht merklich beeinflußt waren.

In den letzten Jahren wurden auch in erhöhtem Maße die Wirkungen von Röntgen-, Kathoden- und Radiumstrahlen auf Mineralien in den Kreis der Untersuchungen gezogen. KUNZ und BASKERVILLE³ und LOCKHARDT⁴ prüften die durch Bestrahlung erzeugte Luminiszenz. MIETHE⁵ verfolgte die durch Radiumpräparate hervorgerufene Farbenänderung bei Edelfensteinen.

CROOKES⁶ beobachtete bei einem in Radiumbromid eingebetteten Diamanten eine Farbenänderung in Bläulichgrün. Er hielt eine oberflächliche Umwandlung in Graphit und eine Änderung der Farbe des ganzen Steines durch Emanationen für möglich. Nach dem Verfasser kann die Farbenänderung auch wohl sekundär sein, von einer während der durch Radium erzeugten Phosphoreszenz stattfindenden Bebung des Steines herrührend.

BERTHELOT⁷ zeigte, daß durch Glühen entfärbter Amethyst durch Radiumbestrahlung seine violette Farbe wieder annimmt. Ähnlich verhielten sich Quarz und Glas bei geringem Zusatz von Mangan. Deshalb führte BERTHELOT die Amethystfarbe

¹ Ann. d. Phys. **15**.

² ROSENBUSCH-Festschrift. 1906. p. 49.

³ Science. N. S. **18**, No. 468. p. 769, 1903.

⁴ Amer. Journ. 1905. p. 95—97.

⁵ Ann. d. Phys. **19**. 1906. p. 633—638.

⁶ Ref. Zeitschr. f. Krist. **42**. 1907. 315.

⁷ Compt. rend. **143**. 477—488. 1906.

auf geringen Mn-Gehalt zurück. Rauchquarz, grüner Fluorit und grüner Smaragd wurden bei Radiumbestrahlung nicht wieder farbig. BERTHELOT hielt das färbende Agens dieser Mineralien für organisch und für zersetzbar durch mäßige Erwärmung.

Viele Beobachtungen chemischer Wirkungen des Radiums und seiner Zerfallprodukte werden wohl später zur Klärung der Mineralpigmente beitragen. Sie sind aber noch zu wenig sichergestellt, um sie hier schon in Betracht zu ziehen.

Aufgabe und Gang der Untersuchung.

Durch Herrn Prof. Dr. BRAUNS veranlaßt, habe ich die vorliegende Untersuchung unternommen. Die Aufgabe war, die Entfärbungserscheinungen bei einer Anzahl dilut gefärbter Mineralien in oxydierendem, reduzierendem und, wenn erforderlich auch in neutralem Gase zu verfolgen. Die entstehenden Verbrennungsgase oder Destillationsprodukte sollten auf ihre qualitativ chemische Beschaffenheit geprüft werden. Gegen Schluß der Arbeit wurde es möglich, mit Hilfe eines Radiumpräparates, welches Herr Prof. Dr. HARRIES in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, die entfärbten Kristalle der Radiumbestrahlung auszusetzen und ihre Farbenänderung zu verfolgen. Die durch Radiumstrahlen neu gefärbten Kristalle wurden dann z. T. wieder wie vorher entfärbt. Die Versuche sollten Schlüsse auf den chemischen Charakter der in Betracht kommenden färbenden Agentien ermöglichen.

Die Versuchsanordnung stimmt nicht mit der gewöhnlichen chemisch organischen Analyse überein und soll deshalb zuerst beschrieben werden.

In ein an einem Ende zugeschmolzenes Jenenser Hartglasrohr von 22 mm Weite und 35 cm Länge ragten durch einen Gummistopfen drei gleichfalls schwer schmelzbare 4 mm weite Glasröhren. Eins der engen Rohre war zugeschmolzen und diente zur Aufnahme eines Pyrometers. Durch die andern beiden dünnen Röhren wurde das angewandte Gas ein- und ausgeleitet. Pyrometerrohr und Gasausflußrohr waren bis nahe zum Boden des umschließenden Rohres durchgeführt und trugen ein Platinkörbchen zur Aufnahme des Kristalles. Das Platinkörbchen durfte nirgends die Glaswände berühren,

erstens um ein Springen beim Erwärmen zu vermeiden, zweitens um in ihm während der Versuche keine höhere Temperatur zu haben als durch das Pyrometer angezeigt wurde. Die weite Durchführung des Gasabflußrohres hatte den Vorteil, entstehende Verbrennungsgase oder Destillationsprodukte sofort aufzusaugen und eventuellen Reagentien zuzuführen. Vor dem Gebrauche wurden die einzelnen Röhren und das Platin-körbchen entsprechende Zeit ausgeglüht und dann möglichst ohne Berührung der später zu erhitzenden Teile zusammengesetzt, um eine Verunreinigung durch organische Substanz und Beeinträchtigung der Resultate auszuschließen.

Auch während der einzelnen Versuchsreihen wurden Kontrollversuche ohne Kristalle gemacht.

Als reduzierend wirkendes Gas wurde Wasserstoff, als oxydierendes Sauerstoff benutzt. Der zur Verwendung kommende Wasserstoff war der in Bomben käufliche. Anfängliche Selbstbereitung hatte eine zu starke Verunreinigung durch alle möglichen Beimischungen gezeigt. Eine Analyse des käuflichen Gases dagegen lieferte den Nachweis nur geringer Mengen von CO_2 , H_2S und H_2O . Bei den Versuchen wurden daher Waschflaschen zum Auffangen dieser Gase und außerdem von Sauerstoff vorgeschaltet.

Für die Versuche in Sauerstoff wurde ebenfalls das käufliche Gas als das reinere vorgezogen. Eine Analyse ergab Spuren von H_2O und CO_2 . Die Reinigung ging in ähnlicher Weise vor sich wie bei H. Um jedoch hier das Vorhandensein von H völlig auszuschließen, wurde auch noch Kaliumpermanganat benutzt.

Die Waschflaschen wurden zu je zweien angeordnet. Die erste diente zur Absorption, die zweite als Indikator, wenn die Reinigung nicht völlig gelungen war. Die Absorptionsflüssigkeit wurde erneuert, sobald sich im Indikator irgendwelche Veränderungen zeigten.

Für Kohlensäure diente als Absorptionsflüssigkeit Kaliumhydroxyd 1:10, als Indikator Baryumhydroxyd; für Schwefelwasserstoff Bleiacetat zur Absorption, Filtrierpapier mit Bleiacetat angefeuchtet als Indikator.

Nach dem Waschen wurden die Gase durch eine Flasche mit destilliertem Wasser zum Auffangen mitgerissener Ab-

sorptionsmittel, dann durch ein **U**-Rohr mit Glaswolle und endlich über Chlorcalcium zum Trocknen geleitet.

Zu Beginn wurde das Verbrennungsgas auch noch vorgewärmt, doch erwies sich dieses als unnötig und nicht praktisch, weil der Gummiverschluß leiden mußte. Das Vorwärmen wurde dann dadurch überflüssig gemacht, daß das Gas sehr langsam durchgeleitet und ein längeres Stück des Erhitzungsrohres erwärmt wurde.

Die durch das Ausflußrohr austretenden Gase wurden zur qualitativen Untersuchung durch Reagentien geführt, die für die einzelnen Versuche wechselten und später in einzelnen angegeben werden sollen. Zur Sicherheit wurden aber auch die gleichen Reagentien bei den Waschflaschen eingeschaltet, damit einwandfrei festgestellt werden konnte, daß eventuelle Trübungen durch die erhitzten Kristalle bedingt würden.

Die zu Anfang jedes Versuches aus dem Erhitzungsrohr ausgetriebene Luft durfte natürlich nicht durch die Reagentien geleitet werden, sondern trat durch einen Nebenhahn aus. Sobald alle Luft entfernt war, wurde langsam mit dem Erwärmen begonnen, und die Reagentien wurden eingeschaltet. Für langsame und gleichmäßige Erhitzung des umschließenden Rohres auf einer Länge von 10 cm wurde gesorgt.

Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines nach den Angaben von LE CHATELIER aus Platin und Platin-Rhodiumdraht hergestellten, von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermoelementes gemessen.

Die von der Reichsanstalt aus den Galvanometerausschlägen berechneten und in einer Tabelle angegebenen Temperaturen setzen voraus, daß an der kalten Lötstelle des Pyrometers 0° herrschen. Bei t° , z. B. Zimmerwärme, sind der in der Tabelle gefundenen Zahl $0,5 \cdot t^{\circ}$ hinzuzufügen.

Die kalten Lötstellen waren gegen Wärmestrahlen durch einen Asbestschirm geschützt, ihre Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen.

Um Farbenänderungen der Kristalle auch bei trübem Licht beobachten zu können, wurde von einem seitlich aufgestellten Gasglühlichte ein Lichtkegel auf den Versuchsgegenstand geworfen. Diese Beleuchtungsvorrichtung hatte

den Vorzug, auch bei tief dunkel gefärbten Objekten eine Änderung leicht wahrnehmen zu können.

Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden unter Berücksichtigung der Temperatur mit der WESTPHAL'schen Wage ausgeführt.

Die entfärbten Kristalle wurden z. T. der Einwirkung von Radiumstrahlen ausgesetzt. Hierzu diente ein Präparat von 10 mg Radiumbromid, das in einer Metallkapsel eingeschlossen und mit einem Glimmerblättchen überdeckt war.

1. Zirkon.

Das zur Verfügung stehende Material stammte aus Ceylon und von dem neuen Fundorte Tasmanien, auf den schon BRAUNS¹ aufmerksam gemacht hat.

Die Ceyloner Zirkone waren zum großen Teile geschliffen. Die Farbe schwankte beträchtlich, ebenso das spezifische Gewicht. Die folgende Tabelle gibt beides an.

1. 3,71 strohgelb geschliffen mit Einschlüssen	21. 4,619 hellgelb geschliffen
2. 3,965 moosgrün geschliffen	22. 4,622 strohgelb "
3. 3,987 dunkel moosgrün "	23. 4,627 dunkel strohgelb "
4. 4,022 grün "	24. 4,631 rötlichgelb "
5. 4,057 sattgrün "	25. 4,635 grünlichgelb "
6. 4,104 hellgrün "	26. 4,641 hell bernsteingelb "
7. 4,244 milchiggrün "	27. 4,648 " " "
8. 4,421 Geröll bräunlichgrün geschliffen	28. 4,651 orangegelb "
9. 4,515 grünlichgelb geschliffen	29. 4,655 strohgelb "
10. 4,543 grünlich bernsteingelb geschliffen	30. 4,658 bräunlich "
11. 4,545 hell chromgelb geschliffen	31. 4,666 schwach grünlichgelb geschliffen
12. 4,571 dunkel " "	32. 4,666 tief rosa geschliffen
13. 4,580 gelblichgrün "	33. 4,678 schwach rötlichgelb geschliffen
14. 4,594 bernsteingelb "	34. 4,679 fleischrotgelb geschliffen
15. 4,595 grünlichgelb "	35. 4,681 moosgrün "
16. 4,602 bernsteingelb "	36. 4,686 schwach grünlichgelb geschliffen
17. 4,606 dunkel strohgelb "	37. 4,690 rubinrötlichgelb geschliffen
18. 4,616 bernsteingelb "	38. 4,693 grünlich dunkel strohgelb geschliffen.
19. 4,619 strohgelb "	
20. 4,619 gelblichgrau "	

¹ „Mineralreich“ u. Centralbl. f. Min. etc. 1905. No. 16. p. 483.

Der leichte, gelbe Kristall von 3,71 spez. Gew. zeigte Einschlüsse. Bei mikroskopischer Untersuchung wurden sie als kleine Kristalle bis zu 0,36 mm Länge erkannt, die bei Dunkelstellung des Zirkons lebhafte Polarisationsfarben, gerade Auslöschung und optisch positiven Charakter hatten. Die Form ließ hexagonalen Habitus erkennen. Die Einschlüsse wurden hierdurch als Quarz bestimmt.

Aus dem Verzeichnis ist zu ersehen, daß die grünen Zirkone in der Regel das niedrige spezifische Gewicht von ungefähr 4 haben, daß aber auch bei diesen ein Gewicht von über 4,6 (No. 35) vorkommt.

Die Zirkone, auch die von geringem spezifischen Gewicht, waren optisch positiv.

Ein Schliff eines moosgrünen Kristalls zeigte sehr schwache Zweiachsigkeit. Bei einem Prisma aus demselben Kristall wurde die Größe der Doppelbrechung zu bestimmen versucht. Sie war, ähnlich wie STEVANOVIC¹ fand, so schwach, daß es nicht möglich war, die Bilder des ordentlichen und außerordentlichen Strahles voneinander zu trennen. Bei einem brechenden Winkel von $35^{\circ} 34\frac{1}{2}'$ und mittlerer Einstellung für den Winkel der kleinsten Ablenkung war der Brechungsexponent 1,83370 für Na-Licht.

Die Zirkone von Tasmanien waren meist abgerollte Kristalle von hell- bis dunkelbraunroter Farbe. Optische Unregelmäßigkeiten wurden nicht beobachtet. Das spezifische Gewicht war bei den bräunlichen ziemlich hoch, 4,5—4,7. Die von Idar und Oberstein in den Handel kommenden lichten Steine sollen nach BRAUNS² durch Abbrennen von Zunder farblos gemacht worden sein, da in dem Rohmaterial helle Kristalle nicht vorhanden waren. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich denn auch, daß die Farbe dieser Hyazinthe sehr leicht durch Hitze zerstört werden kann. Eine dauernde Entfärbung tritt nur selten ein, gewöhnlich werden sie beim Abkühlen nach mehr oder minder langer Zeit schwach gelblich oder rötlich.

Die Kristalle wurden sorgfältig mit Äther, Alkohol und Wasser gereinigt und im Exsikkator getrocknet. Die vor-

¹ STEVANOVIC, GROTH's Zeitschr. 10. 37. 247. 622.

² Centralbl. f. Min. etc. 1905. No. 16. p. 484.

herige mikroskopische Untersuchung zeigte keine Abscheidungen oder Einschlüsse.

Im Luftstrom erhitzt wurden zehn tasmanische Kristalle. Bei einer Temperatur von 200—250° wurde die meist düster bräunlichrote Farbe leuchtend und fing bei 300—320° an zu verblassen. Eine Grenztemperatur für den Beginn und Schluß der Entfärbung ist nicht genau anzugeben, da dieselbe von der Größe der Kristalle und der Intensität der Farbe abzuhängen scheint. Einige Kristalle sind überhaupt bei stundenlangem Erhitzen auf 600° C gelblich oder rötlich geblieben¹. Zwei Kristalle sind auf 400° erhitzt worden, sie haben die dann angenommene leuchtend rote Farbe im Dunkeln bewahrt, einer wurde dem Licht ausgesetzt, er ist unscheinbar schwach bräunlichrot geworden.

Nachträgliche mikroskopische Untersuchung ergab keine Absonderungen.

Eine in der Dunkelheit vorgenommene Entfärbung ließ lebhaftere Phosphoreszenz erkennen. Zwei weitere Versuche, bei denen die Zahl der Kristalle eine größere war, bestätigten diese Annahme. In CO₂ verhielten sich sechs andere Kristalle ebenso. Die Temperatur, bei der Entfärbung anfang, wich im Mittel nicht von der in Luft erhaltenen ab. Pyrophosphoreszenz wurde auch hier beobachtet. Später sind diese Steine z. T. schwach rötlich oder gelblich geworden.

Erhitzungsversuche mit Zirkon in Wasserstoff.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Entfärbung in H verwandt. Sowohl tasmanische als auch Ceyloner Kristalle kamen zur Verwendung. Das Material wurde vor dem Erhitzen möglichst gut gereinigt und lange Zeit im Exsikkator getrocknet.

Da beim Zirkon das färbende Agens von den einen für organisch, von den anderen für anorganisch gehalten wird, so gab es zwei mögliche Entfärbungserscheinungen.

Für einen organischen, aus C, H, O und N bestehenden Farbstoff war Kohleabsonderung, Bildung von Wasser und im günstigsten Falle von Ammoniak zu erwarten. Es wurde daher für den Wassernachweis geglühtes Ferrosulfat, das

¹ Vergl. SPEZIA, Atti R. Acc. d. Science. Torino. 1899. 34. 638—642.

gegen die Flüssigkeiten durch ein Chlorcalciumröhrchen abgeschlossen war, eingeschaltet, für den Nachweis von Ammoniak NESSLER'sches Reagens und für nicht reduziertes Kohlendioxyd eine Lösung von Baryumhydroxyd.

War die Färbung durch Metalloxyde hervorgerufen, so konnte Farbenänderung unter Reduktion des Oxydes eintreten.

Mit tasmanischen Kristallen wurden elf Versuche gemacht, die in einer folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Als Beispiel soll der Versuch No. 10 genauer beschrieben werden.

Das Erhitzungsrohr wurde zuerst mit dem Platinkörbchen sorgfältig ausgeglüht, dann der zu entfärbende Zirkon hineingetan und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Sobald eine Stichprobe reinen H ergab, wurde langsam erwärmt. Die Farbe des ursprünglich dunkelkirschroten Kristalls wurde bei 150° C intensiver und leuchtender. Nach 15 Minuten war die Temperatur auf 320° gestiegen, der Kristall hatte die anfängliche Farbe wieder angenommen und begann sich zu entfärben. 85 Minuten später war der Zirkon weißlichgrau bei 510° C, nachdem er die Farbenfolge rötlichgelb, gelblich und gelbgrau durchlaufen hatte. Beim Erwärmen auf 600° zeigte sich keine weitere Veränderung, ebenso beim Abkühlen auf Zimmertemperatur. Im Gasausflußrohr war ein schwacher Beschlag entstanden.

Weitere Angaben sind im folgenden zusammengestellt:

Farbe	Entfärbungsbeginn	Entfärbt bei	Ohne Änderung weiter erhitzt	Farbe nach dem Erkalten
1. Gelblichrot . . .	315° C	465° C	—	hell gelblichgrau
2. Kirschrot . . .	321	480	660° C	farblos bis grau
3. Kirschrot . . .	310	500	540	" " "
4. Dunkel kirschrot	310	510	660	schwach rötlich
5. Hell gelbrot . . .	295	460	—	farblos
6. Bräunlich gelbrot	290	470	500	farblos bis klar
7. Kirschrot . . .	310	460	500	farblos
8. Kirschrot . . .	300	510	650	matt bis rosa
9. Hell gelblichrot .	280	400	580	grau bis farblos
10. Dunkel kirschrot	320	510	650	farblos
11. Kirschrot . . .	310	510	600	farblos

Die schwankenden Temperaturen für Beginn und Ende der Entfärbung mußten auffallen. Es lag deshalb nahe, bei

dem gleichen Kristall an kleineren und größeren Bruchstücken diese Erscheinung noch einmal zu prüfen.

Ein rotbrauner Kristall von Tasmanien wurde zerschlagen und 24 Stunden auf 320° erhitzt. Die kleinen Splitter waren farblos geworden, die größeren Stücke hatten sich nicht sichtbar verändert. Bei steigender Temperatur nahm aber auch ihre Farbe ab und verschwand völlig bei 495° C. Ein zweiter Kontrollversuch hatte den gleichen Verlauf, zuerst Entfärbung der kleinsten, dann der größten Bruchstücke.

Bei jedem Glühen hatte sich im Gasausflußrohr ein sichtbarer Beschlag gebildet, der auf Destillationsprodukte von den Zirkonen zurückgeführt werden muß. (Wenn kein Kristall vorhanden war, trat ein Beschlag nicht auf.) Er war aber so gering, in manchen Fällen wie ein schwacher Hauch, daß mikrochemisch eine Bestimmung nicht möglich war. Auch der eingetretene Gewichtsverlust jedes einzelnen Kristalls lag stets innerhalb der Fehlergrenzen der Wägung.

Um hier einen Anhalt zu haben, wurden 5,31629 g gut gereinigte und zwei Wochen über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknete Zirkone auf 650° in H erhitzt. In der Dunkelheit zeigte sich starke Phosphoreszenz. Nach völliger Entfärbung und Erkaltung wurde das Gewicht auf 5,31547 g bestimmt. Der Verlust betrug 0,015 %. Im Gasabflußrohr war ein deutlicher Beschlag.

Ein Kontrollversuch brachte 0,013 % Verlust bei 6,24593 g vor und 6,24514 g nach dem Erhitzen.

Die über ausgeglühtes Ferrosulfat geleiteten Verbrennungsgase hatten am Ende der Versuchsreihe eine schwache grüne Färbung erzeugt, was auf eine geringe Entwicklung von Wasser schließen läßt. Eine Trübung der eingeschalteten Baryumhydroxydlösung war nicht eingetreten. Für die einzelnen Versuche waren meßbare H_2O -Mengen nicht zu erzielen.

Beim Glühen der 5,31629 g hatte der Apparat mit Ferrosulfat 0,00053 g an Gewicht zugenommen. Das spezifische Gewicht eines Steines war von 4,591 auf 4,697 gestiegen.

An Ceyloner Zirkonen standen nur sehr wenige von der typischen Hyazinthfarbe zur Verfügung. Drei Kristalle waren rötlichbraun mit einem spez. Gew. über 4,6; einer bräunlich-

gelb, spez. Gew. 4,619; einer bräunlichgrün, spez. Gew. 4,437; drei Kristalle moosgrün mit den spez. Gew. 4,022, 4,104, 4,244.

Die Entfärbung wurde in der angegebenen Weise vorgenommen.

Farbe	Entfärbungsbeginn	Entfärbt bei	Ohne Änderung weiter erhitzt	Farbe nach dem Erkalten
1. Rotbraun	310° C	500° C	550° C	farblos
2. Bräunlichrot . . .	300	500	540	farblos bis grau
3. Rotbraun	305	490	550	rötlichgrau
4. Bräunlichgrün . .	290	500	750	zeisiggrün

Die rötlichen Kristalle verhielten sich ähnlich wie die Tasmanier. Zuerst wurde die Farbe leuchtender, dann trat Entfärbung ein. Immer war ein geringer Beschlag durch Destillationsprodukte zu sehen, bei dem bräunlichgrünen Geröllstück war er auffallend stark. Chemische Reaktionen in den eingeschalteten Probierröhrchen wurden wegen der geringen Menge der Substanz nicht erzielt.

Hieran schloß sich das Glühen der drei grünen und des bräunlichgelben Steines. Sie zeigten auffallende Abweichungen.

No. 1 (grün) wurde auf 690° C erhitzt; keine Änderung der Farbe und des spezifischen Gewichtes.

No. 2 (grün), erhitzt auf 720° C, ohne Farben- und spezifische Gewichtsänderung.

No. 3 (grün) wurde auf eine Temperatur von 730° C gebracht, blieb grün, leicht verschleiert, spezifisches Gewicht konstant.

No. 4 (bräunlichgelb) wurde bei hoher Temperatur strohgelb, beim Erkalten nahm er die ursprüngliche Farbe wieder an. Sein spezifisches Gewicht stieg von 4,619 auf 4,666.

Obgleich bei diesen vier Versuchen keine Entfärbung eingetreten war, konnte doch stets ein merklicher Beschlag erkannt werden, ein Nachweis von Verbrennungsgasen wurde nicht erbracht.

Erhitzungsversuche mit Zirkon in Sauerstoff.

Für die Parallelversuche in Sauerstoff waren bei organischem färbenden Agens andere Verbrennungsprodukte zu erwarten. C mußte zu CO₂, H zu H₂O, N zu NO oder höheren O-Verbindungen oxydiert werden. Für H₂O wurde Ferro-

sulfat, für CO_2 Baryumhydroxydlösung, für HNO_3 eine Diphenylaminlösung, die mit H_2SO_4 unterschichtet war, eingeschaltet. Die Verbrennungsgase konnten gerade an der Grenze der H_2SO_4 - und Diphenylaminlösung in die Flüssigkeit eintreten.

War die färbende Substanz eine anorganische Verbindung, so konnte möglichenfalls eine durch weitere Oxydation hervorgerufene Farbenänderung entstehen. Sie mußte aber andere Resultate geben wie die Versuche in H.

Der Entfärbungsvorgang in O möge auch durch ein Beispiel erläutert werden.

Versuch No. 2. Das Erhitzungsrohr wurde ausgeglüht, der Kristall in das Platinkörbchen gebracht und, sobald die Luft durch Sauerstoff verdrängt war, langsam erwärmt. Die ursprünglich rotbraune Farbe wurde bei 160°C leuchtender und fing bei 290°C an zu verblassen. Bei gleichmäßig steigender Temperatur wurde nach 65 Minuten bei 500°C eine stationäre schwach rötliche Färbung erzielt, die auch bei 800°C nicht verschwand. Beim Erkalten schwach gelblichrot.

Die Entfärbungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zirkone von Tasmanien.

Farbe	Beginn der Entfärbung	Ende der Entfärbung	Weiter erhitzt auf	Farbe nach dem Erkalten	Spez. Gew.	
					vor	nach
1. Dunkel rotbraun	300°C	490°C	600°C	gelblichgrau	4,666	4,666
2. " "	290	500	800	schwach rötlich	4,676	4,678
3. Bräunlich kirschrot	295	490	650	farblos	4,701	4,702

Auch beim Erhitzen in O zeigten sich Beschläge in den Röhren, solange die Temperatur unter 400° blieb, dann verschwanden sie langsam. Mit Hilfe der Reagentien wurde Wasser und CO_2 mit genügender Deutlichkeit nachgewiesen. Der Gewichtsverlust lag auch hier innerhalb der Fehlergrenze der Wägung, er wurde in einem besonderen Versuche bestimmt.

7,67584 g Kristalle, die 8 Wochen über H_2SO_4 und Calciumchlorid getrocknet waren, wurden in der Dunkelheit unter lebhafter Phosphoreszenz auf 600°C erhitzt. Entfärbt, teils allerdings noch schwach rötlich, und völlig erkaltet, war

das Gewicht auf 7,67527 g zurückgegangen. Der Verlust betrug 0,007 %. Ein Kontrollversuch mit 5,63258 g vor und 5,63203 g nach dem Glühen brachte einen Verlust von 0,0098 %.

Bei diesen größeren Mengen trat die Entwicklung von H_2O und CO_2 an den Reagentien ganz deutlich hervor. N konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Früher braunrote, in H entfärbte Kristalle, die im Laufe der Zeit schwach rötlich oder gelblich geworden waren, wurden nochmals in O geglüht. Die Färbung wurde vorübergehend bedeutend intensiver und verschwand bei stärkerem Erhitzen. Einige Steine wurden völlig farblos und wasserklar, andere, mehr bleigraue, wurden hellrötlich¹. Diese Färbung war jedoch nicht gleichmäßig verteilt, sondern schien an Risse und Spalten gebunden zu sein. In keinem Falle gelang es, eine dem ursprünglichen Braunrot auch nur annähernde Intensität der Farbe zu erreichen. Die hier auftretende Rückfärbung deckt sich mit den Angaben SPEZIA's für Ceyloner Kristalle.

Für die entsprechenden Versuche mit Ceyloner Material lagen ein gelber und ein schön tiefrosa leuchtender, geschliffener Stein vor.

Der rötliche Zirkon begann bei 350° C zu verblassen und wurde bei 530° C völlig farblos, wasserklar und von ausgezeichnetem Feuer. Das spez. Gew. 4,666 blieb konstant.

Der gelbe Kristall zeigte, auf 700° C erhitzt, keine Spur von Farbenänderung und behielt sein spez. Gew. 4,655.

Bei beiden Versuchen zeigten sich äußerst schwache Beschläge, Gewichtsverluste und Verbrennungsgase ließen sich nicht nachweisen.

Die vier erfolglos in H erhitzten Steine wurden nun auch in O geglüht:

No. 1. 65 Min. auf 700° C keine Farbenänderung.

No. 2. 45 „ „ 750° „ „ „

No. 3. 45 „ „ 700° „ „ „

No. 4. 50 „ „ 720° „ in der Hitze strohgelb, beim Erkalten bräunlichgelb.

Die spezifischen Gewichte waren unverändert.

¹ Vergl. SPEZIA, Atti R. Sc. Torino 1876. 12. 37; 1899. 34. 638.

Die vor 8 Monaten in Sauerstoff geglühten, gleich nach den Versuchen farblosen Zirkone sind z. T. auch gelblich oder rötlich geworden. Bei nochmaligem Erhitzen wird auch ihre Farbe intensiver und verschwindet bei höherer Temperatur.

Vergleicht man die in H und O entfärbten Steine, so treten in der ersten Gruppe mehr die bleigrauen, in der letzten mehr die rötlichen Kristalle hervor. Wie schon angegeben, werden die bleigrauen Zirkone, in O erhitzt, rötlich. Umgekehrt ist es aber auch möglich, die rötlichen Steine durch Glühen in H bleigrau zu machen. Diese Erscheinungen lassen sich nach Belieben mit demselben Material wiederholen. Die Zunahme der Färbungsintensität beim Erhitzen war dagegen immer nur zu beobachten, wenn die Kristalle längere Zeit gelegen hatten. Das Aufleuchten trat unabhängig vom umschließenden Gas auf.

Versuche mit Radiumbestrahlung.

Die Möglichkeit, durch radioaktive Körper Farbenänderungen bei Mineralien hervorzubringen, führte zu ähnlichen Versuchen beim Zirkon. Angewandt wurden 10 mg Radiumbromid, die in einer Metallkapsel unter einem dünnen Glimmerblättchen eingeschlossen waren.

Zuerst wurden im verdunkelten Zimmer farbige und auch entfärbte Zirkone den Strahlen ausgesetzt. Sie alle zeigten lebhafte Phosphoreszenz, welche die des Radiumpräparates an Intensität bei weitem übertraf. Das Leuchten trat momentan ein, manchmal schon in 1—2 cm Entfernung vom Präparat.

Ein in H entfärbter tasmanischer Kristall von bleigrauem Stich wurde 48 Stunden exponiert. Er hatte sich schön rotbraun gefärbt. 3 Stunden nach der Entfernung vom Radium war noch schwache Phosphoreszenz zu sehen. Die Farbe war gegen Licht beständig und änderte sich in 4 Wochen kaum. In H erhitzt wurde der Zirkon bei 300° C farblos bleigrau. Die Phosphoreszenz beim Erwärmen war intensiver als bei der Bestrahlung.

Derselbe Kristall wurde in einem Gebläse von Leuchtgas und Sauerstoff ungefähr 40 Minuten bei einer Temperatur geglüht, die nahe dem Schmelzpunkte des Platins lag. Der

Radiumbestrahlung ausgesetzt zeigte, er im Dunkeln Phosphoreszenz und nach 5 Tagen rötlichbraune Färbung. Diesmal war die Farbe weniger lichtbeständig; sie verlor nach einigen Tagen etwas an Intensität, blieb dann aber stationär.

Der zweite Versuch wurde mit dem in O entfärbten, ursprünglich rötlichen geschliffenen Ceyloner Kristall vorgenommen. Auf dem Radiumpräparate phosphoreszierte er sofort stark mit bläulichem Licht. Nach 6 Stunden trat eine bräunlichrote Farbe auf, die nach 4 Tagen stationär wurde. Sie war intensiver und bräunlicher wie vor dem Glühen. In O erhitzt, trat lebhaftere Lumineszenz auf. Bei 290° C begann die Farbe zu verschwinden. Nach kurzer Zeit war der Kristall völlig farblos und wasserklar. Jetzt wurde der Zirkon in einem dünnwandigen Glasröhrchen in H-Gas eingeschmolzen und bestrahlt. Unter Phosphoreszenz trat nach 3 Tagen die gleiche bräunlichrote Farbe auf. In H trat wie vorher in O beim Erwärmen erst lebhaftes Leuchten, dann bei 290° C Entfärbung ein.

Endlich wurde der Zirkon noch einmal exponiert, färbte sich tief rotbraun und wurde nun am Licht aufbewahrt. Die Intensität wurde nach und nach geringer und ist dann bis jetzt stationär geblieben.

Ein farbloser, geschliffener Ceyloner Zirkon aus der Sammlung des Kieler Instituts wurde 3 Tage lang exponiert. Unter lebhafter Phosphoreszenz trat Braunfärbung ein. Sie war nicht so intensiv wie beim vorherigen Versuch, schon nach 2 Tagen stationär, verschwand aber innerhalb einiger Stunden im grellen Sonnenlicht. Nochmalige Färbung und Entfärbung gelang leicht.

Zum Vergleiche wurde noch ein in O entfärbter tasmanischer Kristall von hellrötlichem Stich bestrahlt. Auch er nahm nach 3 Tagen unter lebhafter Phosphoreszenz bräunlichrote Farbe an und behielt sie bei Tageslicht.

Ein grüner Ceyloner Zirkon zeigte sofort Phosphoreszenz, aber nach 6tägiger Bestrahlung noch keine Spur von Farbenänderung.

Ein gelber geschliffener Stein von demselben Fundorte verhielt sich ebenso. Beide Versuche wurden nach 6 Tagen unterbrochen.

Die Ähnlichkeit der Entfärbungserscheinungen natürlicher und künstlich durch Radium gefärbter Kristalle ist außerordentlich groß, die Temperatur liegt ungefähr in den gleichen Grenzen, bei beiden tritt lebhaft Phosphoreszenz auf, und die Entfärbung ist unabhängig vom umschließenden Medium.

Die beschriebenen Versuche haben die Ansichten von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU wenig, die von SPEZIA z. T. bestätigt.

Auch beim tasmanischen Zirkon zeigte sich, daß in H entfärbte Kristalle, in O geglüht, wieder rötlich werden können. Es ist wohl möglich, daß dieser Anteil an der Färbung auf Fe zurückzuführen ist, aber eine solche Wiederfärbung tritt keineswegs bei allen Kristallen auf und ist im Vergleich zur ursprünglichen Farbe sehr schwach. Das Pigment war bei den tasmanischen Kristallen, an denen diese Erscheinung wahrgenommen wurde, nicht regelmäßig durch die ganze Substanz verteilt, sondern es trat in Flecken auf und besonders intensiv auf Rissen, die den Stein durchzogen.

Der übrige Anteil an der Färbung wird von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU einer organischen Substanz zugesprochen, die in der Hitze zerstörbar und flüchtig sein soll und sich im Sauerstoffstrom durch Entwicklung von Verbrennungs- und Destillationsprodukten bemerkbar macht. Dieses konnte nicht bestätigt werden. Verbrennungsgase und bei kleineren Substanzmengen schwache Destillationsprodukte treten bei Zirkon sicherlich auf, aber sie stehen nicht in einwandfreiem Zusammenhang mit der Farbe; sie lassen sich auch bei Kristallen nachweisen, die bei starkem Glühen keine Veränderung zeigen. Ebenso trifft es nicht zu, daß besonders intensiv rote Steine eine merklich größere Menge von CO_2 liefern. Die färbende Substanz kann wohl durch Erhitzen geändert werden, aber sie ist nicht flüchtig. Kristalle, die lange auf höchste Glühhitze gehalten wurden und völlig farblos geworden waren, nahmen infolge Bestrahlung mit Radium wieder intensive nelkenbraune Farbe an; eine organische Substanz hätte da längst zerstört und vergast sein müssen. Es ließe sich hier einwenden, daß den Verbrennungsgasen der Austritt aus dem Innern des Kristalles nicht möglich war. Dann hätte bei Wiederfärbung das Innere sich durch Intensität auszeichnen

müssen. Das war aber nicht der Fall, am tiefsten braun waren die Zirkone da, wo sie dem Radium am nächsten gewesen waren, also in den äußersten Schichten.

Weiter könnte man noch anführen, daß die durch Radiumbestrahlung im Zirkon erzeugte Braunfärbung mit einem färbenden Agens nichts zu tun hätte, sondern der Substanz an sich eigen wäre. Dieser Annahme widerspricht, daß gewisse, durch Hitze nicht entfärbbare Kristalle auch vom Radium unbeeinflusst bleiben.

Die Wiederfärbung des Zirkons als einen einfachen Oxydationsvorgang aufzufassen, wie es BERTHELOT (l. c. p. 253) beim Amethyst tut, scheint noch nicht genügend bewiesen zu sein, weil sie sich auch in einer Wasserstoffatmosphäre vollzieht, ebenso ist ja auch die Entfärbung völlig unabhängig vom umschließenden Medium.

Weiterhin mag auch noch angeführt werden, daß es für die Wiederfärbung von Zirkon nicht in Betracht kommt, ob er vorher in Wasserstoff oder in Sauerstoff entfärbt ist.

WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU führen noch die Pyrophosphoreszenz als letzten Beweis für den organischen Charakter der färbenden Substanz an. Durch die Versuche mit Radium ist aber bewiesen, daß sie bei der Entfärbung völlig unabhängig von jeglicher organischen Substanz auftritt.

2. Amethyst.

Beim Amethyst war der Gang der Untersuchungen der gleiche wie beim Zirkon. Die Entfärbungen wurden in Wasserstoff und Sauerstoff vorgenommen. Auf ein neutrales Gas konnte verzichtet werden, weil beide Versuchsreihen keine wesentlichen Unterschiede in den Resultaten ergaben. Besonderes Gewicht wurde auf eine möglichst genaue Bestimmung des Glühverlustes gelegt. Zum Vergleiche wurde auch farbloser Quarz und sogen. gebrannter Brasilianer Topas, d. i. brauner Quarz, unter denselben Bedingungen erhitzt, und der Verlust an Gewicht festgestellt. Das Material waren Amethyste aus Brasilien, Uruguay und aus der Auvergne.

Die Brasilianer Kristalle zeigten z. T. natürliche Flächen von $+R$ und $-R$, andere waren Schleifabfälle. Die Färbung war hell violett, aber bei vielen Stücken ungleichmäßig ver-

teilt; hellere Zonen wechselten mit dunkleren und ganz farblosen ab. Auch völlig regellose wolkige Pigmentierung war nicht selten. Auf Bruchflächen war häufig festungsartige Struktur zu erkennen.

Der Uruguay-Amethyst¹ war durchgehend tief violett. Neben Bruchstücken fanden sich kleine, sehr schön ausgebildete durchsichtige Kristalle mit $+$ R und $-$ R. In der Farbenverteilung ähnelten sie den Brasilianern.

Tief violett war auch das Auvergnier Material. Von diesem Fundort standen aber nur Bruchstücke zur Verfügung; Kristallflächen wurden nicht beobachtet. Die Farbenverteilung war wolkig unregelmäßig, meistens waren die Stücke ein wenig trüb und undurchsichtig.

Der unter dem Namen gebrannter Topas aus Brasilien importierte hell- bis dunkelbraune Quarz zeigte optisch viele Ähnlichkeit mit Amethyst. Da er wenigstens z. T. für Amethyst gehalten wird, der seine Farbe bei höherer Temperatur geändert hat, so wurde auch er in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die Farbe schwankte zwischen hell goldgelb und dunkelbraun, die Verteilung war der des Amethyst entsprechend.

Vor dem Erhitzen wurden die Kristalle sorgfältig mit Äther, Alkohol und destilliertem Wasser gereinigt und längere Zeit über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Erhitzungsversuche mit Amethyst in Wasserstoff.

Da eine Anzahl Forscher das färbende Agens ganz oder doch z. T. für organisch halten, so waren die Reagentien durch die zu erwartenden Verbrennungsgase bedingt. WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU haben Kohlenwasserstoffe, NABL Rhodan-eisen gefunden. Beim Erhitzen in H konnte sich C und Fe abscheiden und CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S bilden. Wasser sollte durch geglühtes Ferrosulfat, CO_2 durch Baryumhydroxyd, H_2S durch Bleipapier (Filtrierpapier mit Bleiacetat getränkt und angefeuchtet), NH_3 durch NESSLER's Reagens nachgewiesen werden.

1. Hellvioletter Amethyst aus Brasilien wird langsam erwärmt und beginnt bei 300°C sich zu entfärben. Völlig

¹ Beschrieben von R. BRAUNS, Mineralreich. p. 271.

farblos bei 400° C. Im Gasausflußrohr starker Beschlag, Reagentien nicht beeinflusst. Beim Erkalten bleibt der Kristall farblos.

2. Amethyst von Brasilien hellviolett. Entfärbung beginnt bei 290° C, ist vollendet bei 400° C. Flüssigkeitsbeschlag, Reagentien nicht verändert. Nach dem Erkalten anfangs farblos, nach 7 Monaten hellviolett.

3. Brasilianer Amethyst hellviolett. Beginn der Entfärbung 300° C, vollendet nach 15 Minuten bei 410° C. Schwacher Beschlag. Nach dem Erkalten anfangs farblos, nach 7 Monaten schwach violett.

4. Amethyst von Brasilien hellviolett mit dunkleren Zonen. Bei 280° C beginnt die Entfärbung mit der Umwandlung in grauviolett. Es bildet sich schwacher Beschlag. Die Erhitzung wird bei 310° C unterbrochen. Die graue Farbe verschwindet beim Abkühlen, bei Zimmertemperatur ist der Kristall violett wie vorher. Von neuem auf 300° C gebracht, wird der Amethyst an den Rändern farblos, im Innern grauviolett. Beim Erkalten bleibt er am Rande wasserklar, der Kern wird wieder violett.

5. Hellvioletter Amethyst von Brasilien. Die Entfärbung geht wie bei 4 vor sich. Bei 190° C starkes Diskrepitieren. Wasserklar bei 430° C, kein Beschlag. Beim Erkalten färbt sich ein Stückchen gelblich. Bei erneuter Temperatursteigerung auf 440° C völlige Entfärbung. Weiter erhitzt auf 740° C, völlig wasserklar, beim Erkalten trüb milchig.

6. Amethyst von Brasilien hellviolett. Entfärbung beginnt bei 290° C, verbunden mit starkem Zerspringen. Farblos wasserklar nach 10 Min. bei 395° C. Beschlag.

7. Amethyst von Brasilien hellviolett mit dunkleren Flecken. Entfärbung wie bei 6. In der Hitze völlig farblos nach 20 Min. bei 360° C. Auf Zimmertemperatur erkaltet, nimmt der Kristall hellviolette Färbung an, die durch nochmaliges Erhitzen auf 405° C vertrieben wird. Beschlag. Die Versuche 5, 6, 7 sind mit Bruchstücken desselben Kristalles gemacht.

8. Amethyst von Brasilien. Hellviolett mit dunkleren Zonen. Heftiges Zerspringen bei 750° C. Die kleinsten Stücke werden bei 170° C grau violett, die größeren bei 190° C. Die Temperatur wird 3 Stunden auf 330° C gehalten, ohne

daß vollständige Entfärbung eintritt; nach kurzer Steigerung auf 400°C dagegen wird der Amethyst in 10 Minuten farblos wasserklar und bleibt so beim Erkalten.

9. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. Starkes Zerspringen bei 160°C . Entfärbung wie bei 8. Erhitzt auf 810°C , beim Abkühlen milchig. Sehr schwacher Beschlag.

10. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. Entfärbung wie bei 8. Bei 250°C heftiges Diskrepitieren. Die Temperatur wird auf 410°C gebracht. Beim Erkalten zeigen einige Bruchstücke Gelbfärbung, die nach erneutem Erhitzen bei 350°C verschwindet. Höchste Temperatur 790°C , beim Abkühlen wird der Amethyst stark milchig, grünlich schillernd.

11. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. An diesem Kristall wurden nochmals alle Phasen der Entfärbung und der darauf eintretenden Gelbfärbung beobachtet. Trotz sehr langsamen, gleichmäßigen Erwärmens begann bei 150°C ein heftiges Zerspringen. Die Splitter wurden zuerst, dann die größeren Bruchstücke grauviolett bei 290°C . Weitere Steigerung der Temperatur auf 380°C , die Kanten des Kristalls sind farblos und wasserklar. Der Versuch wird unterbrochen, beim Erkalten nimmt der Amethyst die ursprüngliche violette Farbe wieder an, Kanten wasserklar. Bei erneutem Erwärmen auf 470°C zeigt ein Splitter schwache Gelbfärbung, die beim Erkalten aber nicht zunimmt. Nochmals 25 Minuten auf 500°C gebracht, weitere schwache Gelbfärbung, bei völligem Abkühlen intensiv strohgelb. Kein Beschlag.

12. Amethyst aus Brasilien. Farbe tiefviolett. Der Kristall ist aus der Sammlung der Universität Gießen. Ein Bruchstück ist dort in Luft erhitzt worden und hat gelbe Farbe angenommen.

Die Entfärbung geht in gleicher Weise vor sich wie bei Versuch 11. In der Hitze farblos, bei 540°C unterbrochen, nach dem Erkalten intensiv gelb. Die Farbe ist intensiver als die des in Luft erhitzten Stückes. Nochmals auf 590°C erhitzt verschwindet die Gelbfärbung, der Amethyst bleibt auch beim Erkalten milchigweiß.

1. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett. Starkes Zerspringen bei 190°C . Die Farbe geht zuerst in grauviolett über, beginnt zu verblassen bei 330°C und schwindet nach

15 Minuten ganz bei 420° C. Beim Erkalten tritt wieder schwach violette Färbung ein, die durch Temperatursteigerung auf 570° C vertrieben wird. Der Kristall bleibt milchiggrünlich. Beschlag.

2. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett mit hellerer Zone. Die Entfärbung geht wie bei 1 unter starkem Zerspringen vor sich. Temperatur 440° C. Beim Erkalten farblos, wasserklar. Nochmals erhitzt, Eintritt der Braunfärbung bei 510° C, Temperatur steigt auf 585° C, unterbrochen, erkaltet. Die Braunfärbung wird bedeutend intensiver. Kein merklicher Beschlag.

3. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett. Entfärbung beginnt bei 290° C, vollendet bei 418° C, auch nach dem Erkalten farblos wasserklar. Nochmals erhitzt, intensive Gelbfärbung bei 490° C, die beim Erkalten zunimmt. Beim Erwärmen Entfärbung des Braun, bei 620° C beginnend, vollendet bei 790° C. Starke Sprünge durchsetzen den Kristall, der bei Zimmertemperatur milchig wird. Deutlicher Beschlag.

4. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett. Starkes Zerspringen bei 230° C. Beginn der Entfärbung 300° C, vollendet wasserklar 430° C. Beim Erkalten wasserklar.

5. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett mit helleren Zonen. Entfärbung beginnt bei 290° C, vollendet bei 425° C, weiter erhitzt auf 470° C, beim Erkalten bräunlichgelb. Beschlag schwach.

6. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett. Entfärbung beginnt bei 300° C, grauviolett. Bei sinkender Temperatur Annahme der ursprünglichen Farbe. Völlig farblos bei 420° C, längere Zeit auf 465° C gehalten, gelblichbraun. Farbe verschwindet bei 605° C, entfärbt 775° C. Beim Erkalten farblos. Kein Beschlag.

7. Amethyst von Uruguay. Dunkelviolett. In diesem Versuch sollen alle Farbenänderungen an demselben Kristall noch einmal wiederholt werden. Sehr langsam und gleichmäßig erwärmt, wird der Amethyst zuerst grau bis schwarzviolett, dann beginnt er sich zu entfärben, 300° C. Erkaltet Annahme der ursprünglichen Farbe. Farblos bei 435° C. Bei sinkender Temperatur keine Änderung. Weiter erhitzt auf 510° C, in der Hitze farblos, beim Erkalten schwach gelblich.

Diese neue Färbung wird bedeutend intensiver bei 535° C, sie hält sich noch z. T. bei 690° C. Bei 725° C ist der Kristall milchig farblos und ändert sich auch nicht beim Abkühlen.

1. Amethyst aus der Auvergne. Dunkelviolett. Der Kristall wird langsam erwärmt, zerspringt bei 270° C und wird milchig bis grauviolett, 335° C. Weiter erhitzt auf 440° C, gänzliche Entfärbung ist noch nicht eingetreten, milchig, teils dunkel. Beim Erkalten werden die dunklen Partien wieder violett.

2. Amethyst aus der Auvergne. Dunkelviolett. Die Entfärbung beginnt bei 290° C, sie schreitet wie bei 1 auffallend unregelmäßig fort. Bei 500° C sind noch kleine Zwickel intensiv gefärbt, sie nehmen beim Erkalten die anfängliche Farbe an. Die Temperatur steigt dann auf 775° C, der Kristall wird milchig und bleibt so bei Zimmertemperatur. Geringer Flüssigkeitsbeschlag.

3. Amethyst aus der Auvergne. Tief dunkelviolett. Die Entfärbung geht vor sich wie bei 1 und 2. Eine scharf begrenzte Zone ist noch bei 460° C violett. Völlig entfärbt 505° C, die zuletzt noch violette Zone ist besonders durchsichtig und klar, sonst milchig. Eine Gelbfärbung konnte nicht erzielt werden. Geringer Beschlag.

4. Amethyst aus der Auvergne. Der Versuch verläuft wie 3. Auch beim Erkalten nach Erhitzen auf 500° C keine Gelbfärbung. Milchigweiß bis wasserklar.

5. Amethyst aus der Auvergne. Dunkelviolett. Entfärbung bemerkbar bei 290° C, starkes Diskrepitieren, vollendet bei 505° C. Kein merklicher Beschlag.

6. Amethyst aus der Auvergne. Violett. Unter Zerspringen grauviolette Färbung, teils schon milchig, teils mit tief violetten Zonen, bei 290° C auch die dunklen Zonen farblos, milchigweiß bei 500° C. Weiter erhitzt auf 760° C, dann erkaltet, keine Änderung.

7. Amethyst aus der Auvergne. Dunkelviolett. Durch diesen Versuch soll festgestellt werden, ob eine dem Violett entsprechende Braunfärbung zu erreichen ist. Die Entfärbung geht wie bei 1—6 vor sich. Die Erwärmung wird zwischen 500° C und 580° C dreimal unterbrochen. Bei 500° C ganz schwache Gelbfärbung, die aber bei erneutem Erwärmen ver-

schwindet. Ein dem tiefen ursprünglichen Violett entsprechenden Gelb oder Braun ist nicht zu erzielen.

Hieran schließen sich 5 Versuche mit sogen. gebranntem Topas.

1. Farbe gelbbraun. Entfärbung beginnt bei 580°C , noch schwach gelb 685°C , milchigweiß 775°C . Beim Erkalten keine Änderung.

2. Farbe dunkelbraun, unregelmäßig verteilt. Langsam erwärmt, Entfärbungsbeginn 565°C , vollendet 690°C . Bleibt auch bei Zimmertemperatur milchig. Schwacher Beschlag.

3. Farbe hell strohgelb. Entfärbungsbeginn 440°C , vollendet bei 500°C . Farblos wasserklar bei Zimmertemperatur.

4. Quarz, sogenannter Topas, aus der Gießener Sammlung. Fundort Brasilien. Ein Stück ist in Luft erhitzt farblos, dann beim Erkalten wieder braun geworden. Der Versuch ist in Gießen ausgeführt. In H erhitzt wasserklar bei 540°C , bei sinkender Temperatur tritt die Farbe wieder auf, 420°C . Nochmals gegläht, entfärbt bei 535°C , bei 755°C milchigweiß. Erkalte keine Regeneration der Farbe.

5. Farbe braun. Der Versuch verläuft wie No. 4. Bei 570°C farblos, erkalte wieder braun, dann stark gegläht, 610°C , milchigweiß, beständig bei Zimmertemperatur.

Da sich bei den einzelnen Entfärbungen wohl ab und zu geringe Destillationsprodukte gezeigt hatten, aber eine deutliche Reaktion auf Kohlensäure und Wasser immer erst im Laufe der Versuchsreihen, auf H_2S und NH_3 überhaupt nicht eingetreten war, so wurden je einmal größere Substanzmengen unter jedesmaliger Einschaltung nur einer Reagensflüssigkeit erhitzt.

Versuchsreihe zum Nachweis von Wasser.

1. Zum Nachweis von H_2O wurden 5,64 g Amethyst von Brasilien gegläht. Temperatur 620°C . Geringe Grünfärbung des Ferrosulfates. Gewichtszunahme nicht meßbar.

2. Amethyst von Uruguay. 6,215 g. Erhitzt auf 685°C . Heftiges Zerspringen. Merkliche Färbung des Ferrosulfates. Gewichtszunahme innerhalb der Fehlergrenze.

3. Amethyst aus der Auvergne. 4,631 g. Temperatur 650° C. Diskrepitation. Färbung des Ferrosulfates nicht zu sehen.

4. Gebrannter Topas. 7,265 g. Entfärbt bei 710° C. Starke Risse. Nachweis von H_2O nicht mit Sicherheit erbracht.

Versuchsreihe zur Feststellung von Kohlensäure.

1. Amethyst von Brasilien. 6,183 g. Entfärbt bei 675° C. Wenige Flocken von $BaCO_3$, die u. d. M. als CO_2 -haltig erkannt werden.

2. Amethyst von Uruguay. 6,651 g. Temperatur 710° C. Geringe Spuren von CO_2 . Stark zersprungen.

3. Amethyst aus der Auvergne. 5,823 g. Temperatur 690° C. Spuren von CO_2 .

4. Gebrannter Topas. 6,554 g. Temperatur 695° C. Geringe Spuren von CO_2 , als die Kristalle zersprangen.

Die mit ähnlichen Substanzmengen vorgenommenen Nachweise von NH_3 und H_2S verliefen in allen Fällen vollständig negativ.

Eine Abscheidung von dunklen Flecken in den Kristallen trat nur einmal auf Rissen ein, es war aber schon vorher zu sehen, daß diese Absonderung mit der Farbe nichts zu tun hatte.

Die Glühverluste werden an einer späteren Stelle besprochen werden.

Erhitzungsversuche mit Amethyst in Sauerstoff.

Bei organischer Färbung konnten für Amethyst dieselben Verbrennungsgase erwartet werden wie bei Zirkon. Rhodan-eisen mußte noch SO_2 liefern, das auch durch Baryumhydrat aufgefangen werden konnte. Die Unterscheidung einer durch CO_2 und SO_2 bedingten Fällung wäre dann mikrochemisch zu machen.

1. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. Die Farbe geht bei 170° C in Grauviolett über und beginnt bei 300° C langsam zu verblassen. Starkes Zerspringen mit anscheinend ruckweiser Entfärbung bei 340° C. Die Wärmezufuhr wird unterbrochen, die Splitter nehmen teils schwach violette, teils schwach

gelbliche Färbung an. Temperatursteigerung auf 495°C , in der Hitze Gelbfärbung, die beim Erkalten intensiver wird.

2. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. Die Entfärbungserscheinung ist die gleiche wie bei No. 1. Beginn bei 290°C , Ende bei 410°C , erkaltet bleibt der Kristall wasserklar. Geringer Feuchtigkeitsbeschlag.

3. Amethyst von Brasilien. Hellviolett. Bruchstücke von einem Kristall, mit dem in H die Versuche 5, 6, 7 gemacht sind. Langsam und gleichmäßig erwärmt, setzt bei 200°C heftiges Zerspringen ein. Farbe grauviolett. Entfärbung bemerkbar bei 290°C , vollständig farblos und wasserklar bei 400°C nach 20 Min. Weiter erhitzt auf 490°C , in der Hitze farblos, bei Erkalten strohgelb. Von neuem erwärmt, verschwindet die Gelbfärbung bei 510°C , kehrt beim Abkühlen wieder. Steigerung der Temperatur auf 610°C bewirkt Entfärbung auch bei Zimmertemperatur. Der Kristall ist milchigweiß. Geringer Beschlag.

4. Amethyst von Brasilien. Hellviolett mit dunkleren Zonen. Die Entfärbung verläuft wie bei No. 3, beginnt bei 300°C , endet bei 410°C nach 15 Min. Bei 500°C unterbrochen, wird der Kristall goldgelb. Nochmals erhitzt, 730°C , starkes Zerspringen, bei Zimmertemperatur milchigweiß.

5. Amethyst von Brasilien. Kristall mit R-Flächen, Farbe hellviolett, zonar dunkler gestreift. Entfärbung beginnt bei 290°C , vollendet bei 390°C . Weiter erhitzt auf 430°C , beim Erkalten farblos, Stich ins Gelbe.

6. und 7. Diese beiden Versuche dienen besonders zur Bestimmung des Glühverlustes. Sie bestätigen die Resultate der Versuche 1—5.

1. Amethyst von Uruguay. Ausgebildeter Kristall von dunkelvioletter Farbe. Es wird langsam und gleichmäßig erwärmt. Bei 220°C grauviolett, 280°C heftiges Zerspringen. Entfärbung beginnt bei 300°C , beendet bei 395°C . Farblos in der Hitze, bei sinkender Temperatur wieder schwach violett. Nochmals erwärmt auf 540°C , alle Bruchstücke farblos, wasserklar. Bei Zimmertemperatur werden alle Stücke gelblich, einige tiefbraun.

2. Amethyst von Uruguay. Zwei tiefviolette, ausgebildete Kristalle von schön gleichmäßiger Farbe werden mit aller

Vorsicht langsam und möglichst gleichmäßig erwärmt, um ein Zerspringen zu vermeiden. Anfangs grauviolett, Beginn der Entfärbung 290° C, Ende 420° C. Die Temperatur wird noch eine Stunde beibehalten, steigt auf 430° C. Auf Zimmertemperatur erkaltet, bleiben die Amethyste völlig farblos und wasserklar. Irgendwelche Sprünge sind nicht zu sehen. Beschlag.

3. Amethyst von Uruguay. Tiefviolett. Der Kristall wird bei derselben Temperatur farblos wie No. 2. Erhitzt auf 530° C, intensive Gelbfärbung, beim Erkalten tief dunkelbraun. Schwacher Beschlag.

4. Amethyst von Uruguay. Tiefviolett. Zeigt in der Entfärbung das gleiche Verhalten wie 2 und 3. Bei 500° C auch in der Hitze braun, intensiver beim Erkalten. Bei starkem Glühen 660° C in der Hitze annähernd farblos, erkaltet milchigweiß, mit gelblichen Partien. Feuchtigkeitsbeschlag.

5. Amethyst von Uruguay. Tiefviolett. Erhitzt mit einem braunen Stück von Versuch 3. Der violette Kristall zeigt die bekannte Farbenänderung, grauviolett 210° C, Entfärbungsbeginn 305° C, farblos 430° C, braungelb 520° C in der Hitze, intensiver beim Abkühlen. Das braune Stück bisher unverändert. Nochmals stark erwärmt, bei 640° C noch bräunlich, bei 700° C in der Hitze farblos, beim Erkalten schwach gelblich. Weitere Temperatursteigerung auf 780° C 25 Minuten anhaltend. Kristalle in der Hitze milchigweiß, bei Zimmertemperatur nicht verändert. Geringer Beschlag.

1. Amethyst aus der Auvergne. Tiefviolett, etwas trübe. Langsam und gleichmäßig erwärmt, geht die Farbe, wie beim Erhitzen in H, zuerst sehr ungleichmäßig in grau-violett, z. T. in schwarzviolett über. Die grau-violetten Flecken entfärben sich zuerst, 290° C., die dunklen werden nach und nach kleiner, 400° C. Erkaltet werden auch die entfärbten Kanten wieder schwach violett. Durch Erwärmen auf 500° C wird jegliche Färbung zerstört, in der Hitze und beim Erkalten erscheint der Amethyst milchiggrau. Im Gasabflußrohr geringer Beschlag.

2. Amethyst aus der Auvergne. Gleichmäßig tief violett. Beim Erwärmen, wie bei No. 1, ungleich grau- und schwarzviolett. Entfärbungsbeginn 310° C, langsam fortschreitend

mit steigender Temperatur. Teils milchig, teils dunkelviolett 460° C. Diese Temperatur wird 80 Minuten innegehalten, bewirkt aber keine merkliche Änderung. Stärkeres Erhitzen auf 500° C vertreibt die letzten violetten Flecke, milchiggrau. Da bei anderen Amethysten bei 500° C und darüber gelbliche Farben auftraten, wird auch bei diesem Kristall mit dem Glühen fortgefahren. Bei 560° C unterbrochen, in der Hitze milchiggrau, bei Zimmertemperatur milchigweiß. Wiederholt unterbrochen bei 590° C, 620° C, 660° C, 700° C, beim Erkalten keine Gelbfärbung. Kristall zuletzt milchigweiß.

3. Amethyst aus der Auvergne. Bei einer größeren Zahl von Kristallen wird die Entfärbung mit dem gleichen Resultat wiederholt. Bei 530° C tritt einmal ein schwacher gelblicher Ton auf, der bei erneutem Glühen verschwindet. Merklicher Beschlag.

1. Goldtopas von Brasilien. Leuchtend strohgelb. In einem Schliff senkrecht zur c-Achse zeigt der Topas Amethyststruktur. Das beim Schleifen übrig gebliebene Stück wird vorsichtig erwärmt. Zuerst wird die Farbe ein wenig dunkler, beginnt aber bei 320° C zu verblassen, bei 515° C in der Hitze völlig farblos. Bei Zimmertemperatur hellgelb. Nochmals erhitzt, gleiches Verhalten, starkes Zerspringen bei 520° C, höchste Temperatur 590° C während 45 Minuten. In der Hitze völlig farblos und wasserklar, beim Erkalten keine Gelbfärbung. Kein Beschlag.

2. Goldtopas von Brasilien. Leuchtend gelb, zeigt in einem Schliff senkrecht zur C-Achse Amethyststruktur. Der Kristall wird vorsichtig erwärmt, beginnt sich bei 310° C zu entfärben, völlig farblos in der Hitze bei 500° C, erkaltet schwach gelb. Weiter 30 Minuten auf 595° C gehalten, kein Zerspringen. Beim Erkalten farblos. Ein neuer Schliff aus dem Kristall zeigt keine Veränderung der optischen Beschaffenheit.

Weitere Entfärbungen von sogen. gebranntem Topas, der als Rohmaterial von Brasilien nach Idar importiert ist, gehen in derselben Weise vor sich wie beim braunen Amethyst. Es dürfte deshalb die Vermutung richtig sein, daß der von Brasilien in den Handel kommende braune Quarz meistens ge-

brannter Amethyst ist. In dem Rohmaterial können alle Entfärbungs- und Braunfärbungsstufen verfolgt werden.

Auch für diese Versuchsreihen brachte die chemische Untersuchung der Verbrennungsgase wenig sichere Resultate. Daher wurde auch hier zur Entfärbung größerer Substanzmengen unter den gleichen Bedingungen wie bei H geschritten. Die Ergebnisse sind kurz die folgenden. Sicher, aber in unmeßbaren Mengen, wurde Wasser und Kohlensäure bei der Entfärbung von Amethyst aus Brasilien, Uruguay und der Auvergne, weniger bei gebranntem Topas abgeschieden. Stickstoff und Schwefel in Form von HNO_3 und SO_2 wurden nicht gefunden. Absonderungen, die auf Metalloxyde schließen lassen, waren auch u. d. M. nicht zu erkennen.

Hieran kann noch die Beobachtung geschlossen werden, daß ein farbloser Bergkristall aus Madagaskar mit etwas rauher Oberfläche nach sorgfältigem Reinigen und Trocknen einen stärkeren Beschlag und größere Abscheidung von H_2O und CO_2 zeigte als alle gefärbten Quarze von entsprechendem Gewicht.

Ein anderes wasserklares Bruchstück aus dem Innern eines großen Bergkristalls lieferte ebenso einwandfrei H_2O und CO_2 .

Durch diese Versuche wird auch für Amethyst nachgewiesen, daß die Entfärbung von dem umschließenden Gas nicht beeinflusst wird. Eine genaue Entfärbungstemperatur konnte nicht festgestellt werden, höchstwahrscheinlich liegt sie wenig über 300°C ; man müßte aber denselben Kristall wohl wochenlang erhitzen, um zu einwandfreien Resultaten zu gelangen. Bei weiter steigender Wärme nimmt der farblose Kristall Gelb- bis Braunfärbung an, die an Intensität dem ursprünglichen Violett entspricht. Beim Erkalten pflegt die entstandene Farbe intensiver zu werden, ja bei manchen hellvioletten Brasilianer Amethysten trat sie dann überhaupt erst deutlich auf. Eine Ausnahme macht der Amethyst aus der Auvergne, bei ihm konnte im günstigsten Falle nur ein ganz schwaches Hellgelb erzielt werden.

Aber auch die Gelb- oder Braunfärbung ist gegen höhere Temperatur nicht beständig. Bei hellem Brasilianer Amethyst verschwindet sie schon bei 500°C , und der Kristall wird ohne

Risse wasserklar und farblos. Bei tiefbraunem Uruguay-Amethyst bedarf es einer bedeutend höheren Wärme, um das Braun zu vertreiben; es ist aber auch zu vermuten, daß man mit niederer Temperatur auskommen wird, allerdings auf Kosten der Zeit. Stark erhitzte Kristalle waren gewöhnlich von vielen Rissen durchzogen und wenig klar, meistens sogar stark milchig.

Der Amethyst aus der Auvergne unterscheidet sich auch noch durch das Auftreten von starker Pyrophosphoreszenz bei der Entfärbung in den genannten Gasen von den Amethysten aus Brasilien und Uruguay, bei denen sie trotz wiederholter Versuche nicht zu sehen war.

Vergleich der Glühverluste.

WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU¹ geben den Glühverlust bei Amethyst zu 0,09% an. Da in den vorliegenden Versuchen nur außerordentlich geringe Mengen von Verbrennungsgasen gefunden wurden, so lag es nahe, den Glühverlust an sich auch noch einmal möglichst genau zu prüfen. Es sind im folgenden alle überhaupt gefundenen Resultate angeführt, obgleich einige sicher keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können. Die Schwierigkeit lag vor allem darin, daß die Kristalle beim Erwärmen zersprangen und beim Überführen in das Wägegefäß stets geringe Mengen des Versuchsmaterials an den Wänden des Verbrennungsrohres haften blieben und dadurch verloren gingen. Den richtigen Verhältnissen nähern sich am meisten die Werte, die am kleinsten ausgefallen sind.

Im folgenden ist unter a das Gewicht vor, unter b nach dem Glühen angegeben. Unter c befindet sich der Gewichtsverlust in Prozenten. Die dabei angefügten Zahlen weisen darauf hin, unter welcher Versuchsnummer vorn der Kristall beschrieben ist. Weiter wird noch angegeben, ob der Kristall zersprang (d), ein Substanzverlust also möglich ist, und dann die höchste Temperatur, die erreicht wurde (e).

Die Dauer des Trocknens im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium und Schwefelsäure ist am Schluß beigefügt (f).

¹ TSCHERMAK, Min. u. petr. Mitt. 18. 304, 447. 1899.

Brasilianer Amethyst in H.

a	b	c	d	e	f
1. 0,84558	0,84516	2. 0,049 ‰	möglich	410° C	2 Tage
2. 1,01086	1,01035	3. 0,0504	"	420	2 "
3. 3,23142	3,23052	5. 0,03	"	740	5 "
4. 1,71180	1,71142	7. 0,022	"	405	5 "
5. 4,44613	4,44430	8. 0,041	"	400	2 "
6. 3,56849	3,56746	10. 0,029	"	790	2 "
7. 6,12643	6,12604	0,0065	"	285	10 "
8. 8,01447	8,01258	0,023	"	500	8 Wochen

Zu No. 7 ist zu bemerken, daß die Farbe durch das Erhitzen kaum beeinflußt war.

Amethyst von Uruguay in H.

1. 1,73396	1,73295	1. 0,057 ‰	Verlust	570° C	3 Tage
2. 1,38450	1,38394	2. 0,04	"	585	2 "
3. 1,31672	1,31647	3. 0,019	nicht zerspr.	790	8 Wochen
4. 1,16889	1,16816	4. 0,06	Verlust	430	3 Tage
5. 0,74757	0,74742	5. 0,02	nicht zerspr.	470	5 "
6. 0,30957	0,30945	6. 0,039	zersprungen	775	3 "

Amethyst aus der Auvergne in H.

1. 1,02960	1. 1,02851	0,1 ‰	Verlust	440° C	2 Tage
2. 1,66828	2. 1,66722	0,06	"	725	3 "
3. 0,52601	3. 0,52585	0,03	nicht zerspr.	505	3 "
4. 0,49326	4. 0,49314	0,026	"	500	5 "
5. 0,46541	5. 0,46520	0,043	zersprungen	505	5 "
6. 0,47488	6. 0,47473	0,031	nicht zerspr.	765	8 Wochen

Gebrannter Topas in H.

1. 1,68847	1,68840	2. 0,004 ‰	nicht zerspr.	690° C	8 Tage
2. 2,09184	2,09170	3. 0,0069	Verlust	500	8 "

Quarz von Madagaskar in H.

1. 6,32089	6,31932	0,025 ‰	Oberfläche rauh	810° C	3 Tage
			nicht gespr.		
2. 13,63827	13,63394	0,032	nicht zerspr.	600	nicht im Ex.
3. 11,59141	11,58896	0,021	" "	560	2 Tage

Amethyst von Brasilien in O.

1. 12,77869	12,77563	0,023 ‰	zersprungen	420° C	8 Tage
2. 7,23996	7,23876	0,016	"	420	4 Wochen

Amethyst von Uruguay in O.

1. 9,65831	9,65619	0,021 ‰	nicht zerspr.	800° C	4 Wochen
2. 6,47526	6,47404	0,019	zersprungen	470	4 "

Amethyst von Auvergne in O.

1. 4,88297	4,88171	0,026 ‰	zersprungen	500° C	4 Wochen
2. 5,91238	5,91114	0,021	„	765	4 „

Gebrannter Topas.

1. 4,18368	4,18330	0,007 ‰	nicht zerspr.	610° C	4 Wochen
------------	---------	---------	---------------	--------	----------

Diese Zahlen lassen erkennen, daß der Glühverlust bedeutend geringer ist, wie von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU angenommen wird. Die am wenigsten durch Substanzverlust vergrößerten Zahlen betragen $\frac{1}{5}$ der früher gefundenen und nähern sich denen, die KÖNIGSBERGER¹ für Rauchquarz angibt. Eine Abhängigkeit des Glühverlustes von der Dauer des Trocknens im Vakuumexsikkator ist leicht zu bemerken. Eine Zunahme mit der Intensität der Farbe wurde nicht gefunden. Beim Amethyst der Auvergne ist der durchschnittliche Verlust höher als bei Brasilianer und Uruguay-Amethyst, abweichend war ja auch schon sein Verhalten bei der Entfärbung.

Auffallend gering ist die Gewichtsverminderung bei gebranntem Topas, hier ist es am augenscheinlichsten, daß die Zerstörung des Pigmentes mit der Abnahme an Gewicht und dem Auftreten von Verbrennungsgasen nichts zu tun hat. Einen weiteren Beweis ersehe ich darin, daß farbloser Bergkristall an Glühverlust und Reaktionen auf organische Substanz hinter den gefärbten Quarzen nicht zurücksteht. Makroskopische Einschlüsse von CO₂ und auch von organischen Flüssigkeiten sind ja längst bekannt².

Die prozentuellen Verluste sind in H und O so wenig voneinander verschieden, daß auf die Oxydation oder Reduktion von anorganischen Verbindungen nicht geschlossen werden kann. Zwar sind ja die Glühverluste in H ein wenig größer als in O, aber es müßten zahlreichere Versuche mit Berücksichtigung aller Fehlerquellen diese Resultate bestätigen, um davon irgendwelche Entscheidungen abhängig zu machen.

¹ Über die färbende Substanz im Rauchquarz. TSCHERMAK, Min. u. petr. Mitt. 1900. 19. 148.

² CHAS. L. REESE, Petroleum-einschluß in Quarzkristallen. Journ. Amer. Chem. Soc. 20. 795.

Einwirkung von Radiumstrahlen auf entfärbten Amethyst.

Ein in Sauerstoff auf 400° C erhitzter und wasserklar farblos gewordener Brasilianer Amethyst wurde 4 Tage den Radiumstrahlen ausgesetzt. Er nahm eine schwach violette Färbung an. Diese Färbung war völlig lichtbeständig, nach 8 Wochen war sie eher intensiver als heller geworden. Beim Erhitzen in O verhielt sie sich wie beim natürlich gefärbten Amethyst.

Ein tief violetter in O entfärbter Amethyst von Uruguay wurde ebenfalls nach 5tägiger Bestrahlung schwach violett. Anfangs war der Kristall auf einer Rhomboederfläche liegend bestrahlt worden, der Erfolg war gering; im Gegensatz dazu ging die Färbung schneller vor sich, wenn der Kristall auf einer Bruchfläche parallel zur Basis exponiert wurde. Die Färbungsintensität nahm mit der Entfernung vom Präparat ab, d. h. die gefärbte Partie hatte annähernd die Form einer Halbkugel und ist an der Basis am dunkelsten. Ein stationärer Zustand wurde nicht erreicht.

In Wasserstoff entfärbter Amethyst von Brasilien und Uruguay verhielt sich ebenso.

An Auvergner Kristallen konnte nach 11tägiger Bestrahlung keine Färbung wahrgenommen werden.

Auch bei einem durch stärkeres Glühen tief braun gewordenen Uruguay-Amethyst war nach 5tägiger Bestrahlung eine merkliche Änderung nicht eingetreten.

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Brasilianer Kristall gemacht, der erst farblos, dann gelb und endlich durch noch höhere Wärme wieder farblos gemacht war. Nach 8tägiger Bestrahlung war ein ganz schwacher gelblicher Schein zu sehen, der wenig zunahm.

Die violette Farbe des Amethyst führt BERTHELOT¹ auf Spuren von Mangan zurück. Die Wiederfärbung durch Erhitzen farblos gewordener Kristalle vermittelt Radiumbestrahlung hält er für eine Oxydation des Mangans. Dem widerspricht, daß die Entfärbung auch in einem oxydierenden Gase vor sich geht. Aber es könnte doch sein, daß eingeschlossene organische Substanz bei höherer Temperatur den Sauerstoff der Manganoxysäure an sich reißt und entweicht. Dann wäre das

¹ Compt. rend. 143. 477—488.

Mangan bei der Einwirkung von Radium zur Oxydation auf Luftsauerstoff angewiesen, diesen könnte man ausschalten und so eine Wiederfärbung durch Radiumstrahlen verhindern. Um dies experimentell festzustellen, wurde ein Stückchen Uruguay-Amethyst in H entfärbt, nach dem Erkalten in einer H-Atmosphäre eingeschlossen und bestrahlt. Nach 3 Tagen war ein schwach violetter Schimmer, nach 7 Tagen eine deutliche Färbung zu sehen. Es muß doch also irgend etwas anderes bei der Färbung im Spiele sein, was sich durch einfache chemische Vorgänge vorderhand nicht deuten läßt.

3. Rauchquarz.

Die färbende Substanz von Rauchquarz ist von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU auch als organisch angesprochen worden. Sie gründeten ihre Ansicht darauf, daß das Mineral im O-Strome unter Gewichtsabnahme und Entfärbung Kohlensäure und Wasser lieferte. KÖNIGSBERGER bewies, daß der Glühverlust zum großen Teil auf anhaftendes Wasser zurückzuführen ist und höchstens den zehnten Teil des früher angegebenen Wertes beträgt. Berechtigterweise bezweifelt er, daß der Kohlensäurenachweis etwas mit der färbenden Substanz zu tun habe.

WÜLFING gelang es endlich, Rauchquarz zu entfärben, ohne daß sich das absolute Gewicht eines 50 g schweren Zylinders wesentlich änderte.

Im Laufe dieser Arbeit wurde der Einfluß oxydierenden und reduzierenden Gases bei der Entfärbung des Rauchquarzes geprüft.

Zur Verwendung kamen tief rauchbraune Kristalle von unbekanntem Fundort.

Erhitzungsversuche mit Rauchquarz in Wasserstoff.

Der Gang der Untersuchung ist an früherer Stelle angegeben, die Verbrennungsgase wurden wie beim Zirkon untersucht. Das Material wurde sorgfältig gereinigt und getrocknet.

No. 1. Ein dunkelrauchgrauer Kristall wird langsam erwärmt. Die Farbe geht in rauchgrün über und beginnt bei 300° C zu verblassen. Nach 20 Minuten ist die Temperatur

auf 376° C gestiegen, und der Quarz völlig entfärbt. Beim Erkalten zeigt sich keine Änderung.

No. 2. Farbe dunkelrauchbraun; bei langsamem Erhitzen keine Risse; dunkelgrünlichschwarz, dann bei 300° C Entfärbung einsetzend. Nach 15 Minuten bei 365° C ist schwache Farbe noch vorhanden. Die Wärmezufuhr wird unterbrochen, um zu sehen, ob das vorhandene schwache Rauchgrau beim Erkalten wie bei Amethyst intensiver wird. Es tritt völlige Entfärbung ein, auch bei Zimmertemperatur keine Änderung.

No. 3. Der Kristall hat dieselbe Farbe wie 1 und 2 und verhält sich wie diese beim Erhitzen. Auf sehr hohe Temperatur, 800° C, gebracht, zerspringt er stark und wird milchig. Beim Erkalten farblos.

No. 4. Dunkelrauchgrau wie No. 1—3. Nach Eintritt der rauchgrünen Färbung wird unterbrochen, konstant beim Abkühlen. Weiter erhitzt langsames Entfärben, völlig farblos nach 20 Minuten bei 360° C. Eine Untersuchung, ob bei höherer Temperatur eine ähnliche Umfärbung wie bei Amethyst entsteht, hat ein negatives Resultat.

No. 5. Rauchgrau. Der Kristall wurde 2 Stunden auf 320° C erwärmt. Einige Splitter waren entfärbt, die Hauptmasse schwach grau. Bei geringer weiterer Steigerung wasserklar, bei Zimmertemperatur keine Änderung.

No. 6. Ein dunkelrauchbrauner Kristall wurde 4 Stunden auf 310° C erhitzt und nahezu entfärbt.

No. 7. Dunkler Rauchquarz wurde 48 Stunden nicht über 290° C erhitzt und war farblos geworden.

Das beim Glühen durchgeleitete Gas gab sehr schwache Reaktion auf Kohlensäure und Wasser, ebenso zeigten sich minimale Beschläge im Gasausflußrohr. Eine annähernde Bestimmung der Mengen war in keinem Falle möglich. Die Glühverluste waren sehr gering und schwankten zwischen 0,0093 % und 0,0041 % bei wenig zersprungenen Stücken.

Erhitzungsversuche mit Rauchquarz in Sauerstoff.

Die zum Nachweis der Verbrennungsgase eingeschalteten Reagentien waren auch hier die gleichen wie bei Zirkon.

No. 1. Dunkelrauchbrauner Quarz wird langsam erwärmt, die Farbe geht in rauchgrün über und beginnt unter starkem

Zerspringen bei 300°C zu verblassen. Nach 20 Minuten ist die Temperatur auf 330°C gestiegen und der Quarz entfärbt und wasserklar. Beim Erkalten bleiben sämtliche Bruchstücke farblos.

No. 2. Die Farbe des Kristalls ist dunkelrauchgrau. Die Entfärbung erfolgt wie bei No. 1. Die Temperatur übersteigt nicht 310°C . Völlig farblos nach 2 Stunden. Bei weiterem Erhitzen und geeignetem Unterbrechen zeigt sich keine dem Amethyst entsprechende Gelbfärbung. Erkalte bleibt der Quarz wasserklar.

No. 3. Ein dunkelrauchbrauner Kristall verhält sich beim Entfärben wie No. 1 und 2. Dauer $2\frac{1}{2}$ Stunden. Temperatur 310°C .

No. 4. Bruchstück des Kristalls No. 2. Bei diesem Versuche soll die Entfärbungstemperatur festgestellt werden. Nach 14stündigem Erhitzen auf 300°C ist der Rauchquarz farblos und wasserklar.

Auch beim Erhitzen in O zeigten sich geringe Spuren von CO_2 und H_2O , und es entstand ein schwacher Beschlag im Gasausflußrohr, der sich durch höhere Temperatur vertreiben ließ. Die Glühverluste waren z. T. wegen des Zerspringens der Kristalle auffallend groß, sonst aber so gering, daß sie innerhalb der Wägungsfehlergrenzen lagen. Bei sämtlichen Gewichtsangaben ist wegen nicht allzugroßer Präzision der Wage nur mit einiger Sicherheit bis auf 0,0001 g zu rechnen.

So werden auch beim Rauchquarz die Entfärbungserscheinungen durch die Natur des umschließenden Gases nicht merklich beeinflusst. Der Nachweis geringer Spuren von CO_2 und H_2O in den Verbrennungsgasen scheint mir kein Grund für den organischen Charakter der färbenden Substanz zu sein. Wasser kann dem Material noch äußerlich angehaftet, CO_2 in Einschlüssen vorhanden gewesen sein, die beim Entstehen der Risse ihre Gase in Freiheit ließen. Die Temperatur, bei welcher das färbende Agens in eine farblose Modifikation übergeht, liegt unter 300°C .

Einwirkung der Radiumbestrahlung auf entfärbten Rauchquarz.

Eine weitere Stütze für die Annahme eines anorganischen Farbstoffes gibt das Verhalten entfärbten Rauchquarzes bei Radiumbestrahlung. Hier mag vorausgeschickt werden, daß

es BERTHELOT nicht gelang, entfärbten Rauchquarz durch Bestrahlung wieder zu färben. Er hielt deshalb dies Pigment im Gegensatz zu dem des Amethysts für organisch und zerstörbar.

Die hier ausgeführten Versuche widersprechen dem. Ein in O entfärbter Rauchquarz wurde im Dunkeln exponiert und zeigte sogleich lebhaft Phosphoreszenz. Nach 3 Tagen trat schwache Braunfärbung ein, die sich mehr und mehr steigerte. Nach 6 Tagen war kein weiterer Fortschritt zu bemerken.

Die so erreichte Färbung ist nicht so intensiv wie vor dem Glühen. Dies kommt aber nicht daher, daß ein Teil des färbenden Agens aus dem Kristalle entfernt ist, sondern vielleicht daher, daß die die Färbung erzeugende Kraft nicht hinreichend stark war. Dieses wird erstens dadurch begründet, daß die Färbung da am stärksten ist, wo der Kristall auf dem Radiumpräparat aufliegt und mit der Entfernung langsam schwächer wird. Zweitens geht von jeder anderen Fläche, wenn auf der vorigen ein stationärer Zustand erreicht ist, die Weiterfärbung in ähnlicher Weise vor sich. Abschließende Resultate wären demnach nur dadurch zu erzielen, daß man den Kristall völlig einbettete, oder in eine radioaktive Flüssigkeit senkte. Es scheint ja auch leicht möglich zu sein, daß in der Natur Färbungen durch aufgelöste radioaktive Stoffe hervorgerufen worden sind, während der Kristall noch im Wachsen begriffen war.

4. Turmalin.

Es ist bekannt, daß roter Turmalin beim Erhitzen seine rote Färbung verliert¹, grüner dagegen nicht verändert wird. Die Farbe des grünen Turmalins führt man auf Chrom, Mangan und Eisen, die des roten nach den Untersuchungen von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU auf organische Substanz zurück.

Für diese Versuche kam grüner und roter brasilianer Turmalin zur Verwendung. Kristallographisch ist das Material von REIMANN bearbeitet (dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXIII. 91—162).

Die Bedingungen, unter denen die Entfärbungen vorgenommen wurden, sind früher schon angegeben, ebenso wie

¹ G. REIMANN, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXIII. 1907. 106 u. 112.

der Nachweis eventueller Verbrennungsgase geliefert werden soll.

Die Reinigung und das Trocknen erfolgte mit möglichster Sorgfalt.

Erhitzungsversuche mit Turmalin in Wasserstoff.

Grüner Turmalin.

1. Ein tief grüner Kristall wird langsam erwärmt ohne merkliche Farbenänderung. Bei 670°C beginnt der Turmalin zu glühen, die Grünfärbung wird durch die Rotglut verdeckt, so daß er farblos erscheint. Beim Erkalten auf Zimmertemperatur nimmt er das ursprüngliche Grün wieder an. Im H-Ausflußrohr tritt starker Feuchtigkeitsbeschlag auf.

2. Sattgrüner Turmalin wird erhitzt, verhält sich wie No. 1. Die Rotglut verdeckt die grüne Färbung, sie kommt erst bei Zimmertemperatur wieder zum Vorschein. Starker Feuchtigkeitsbeschlag.

3. Verhält sich völlig wie No. 2. Sattgrün.

4. Hellgrün. Zerspringt beim Erhitzen, wird in der Wärme völlig farblos und bei Zimmertemperatur wieder grün. Feuchtigkeitsbeschlag.

Die Reagentien zeigen deutlich Wasser und Spuren von CO_2 an. Weiteres ist nicht nachweisbar.

Roter Turmalin.

1. Ein Kristall von dunkelroter Farbe wird langsam erwärmt. Bei 280°C wird er bräunlichrot, bei 370°C beginnt die Entfärbung, und zwar an der der Flamme zugekehrten Seite. Nach 20 Minuten ist die Temperatur auf 500°C gestiegen und der Kristall durchgehend milchiggrün. Beim Abkühlen ganz schwach grünlich, nahezu farblos.

2. Rotvioletter Turmalin nimmt auch beim Erwärmen, zuerst bei 290°C , dunklere bräunlichviolettrote Farbe an, die dann bei 380°C langsam in eine bräunlichgrüne übergeht und bei 510°C verschwindet. In der Wärme hellgrün, beim Erkalten fast farblos.

3. Roter Kristall zeigt unter den gleichen Bedingungen das gleiche Verhalten wie 1 und 2.

4. Der Kristall ist tiefbräunlichrot, von Rissen durchsetzt, an einem Ende R und — 2R entwickelt. Langsam erwärmt, anfangs intensivere Färbung, kein merkliches Verblassen bei 450° C. Nach 20 Minuten Umfärbung in bräunlichgelb, beginnende Entfärbung. Bei konstanter Temperatur von 520° C nach 2 Stunden hellgelblichgrün, dann farblos. Beim Erkalten hellgrünlich.

Feuchtigkeitsbeschläge sind auch bei diesen vier Versuchen zu bemerken, jedoch nicht in dem Maße wie bei den grünen Turmalinen. Der Nachweis von CO_2 ist kaum zu erbringen. Wenn nach längerem Gasdurchleiten die Feuchtigkeit aus dem Gasabflußrohr entfernt war, blieb stets ein geringer Beschlag einer flüchtigen Substanz, die wie bei früheren Versuchen brenzlich roch.

Eine Entfärbung in der Dunkelheit ließ schwache Phosphoreszenz erkennen, die aber bald durch die Rotglut des Kristalls verdeckt wurde.

Erhitzungsversuche mit Turmalin in Sauerstoff.

Grüner Turmalin.

No. 1. Ein Kristall von sattgrüner Farbe wird langsam erwärmt. Es tritt keine Änderung ein. In der Rotglut farblos, 2 Stunden auf 800° C gehalten. Beim Erkalten nimmt der Turmalin die ursprüngliche Farbe wieder an. Feuchtigkeitsbeschlag.

No. 2. Farbe tiefpistaziengrün, Verhalten wie bei No. 1. Beim Erkalten gefärbt wie vor dem Glühen. Feuchtigkeitsbeschlag.

No. 3. Sattgrüner Kristall. Er ist schon einmal ohne Erfolg in H erhitzt (No. 1). Langsam erwärmt, entstehen keine Risse. Die Temperatur steigt nach und nach auf 810° C. Keine Änderung, nur wird die Grünfärbung durch die Rotglut verdeckt. Beim Erkalten tiefgrün. Kein Beschlag.

Durch die Reagentien werden minimale Mengen von H_2O und CO_2 nachgewiesen.

Roter Turmalin.

No. 1. Die Farbe des Kristalls ist rosa, sie nimmt am entwickelten Ende (R, — 2R) zu. Langsam erwärmt, zerspringt er nicht, die Temperatur wird auf 500° C gebracht.

Am abgebrochenen Ende beginnt zuerst die Entfärbung, sie schreitet zum andern Pole fort. Eine kurze Zeit ist das abgebrochene Ende grünlich, das entwickelte dagegen rötlich. Der Kristall gleicht so den in der Natur vorkommenden Funden. Nach längerem Erwärmen durchgehend hellgrün, auch nach dem Erkalten.

No. 2. Gleichmäßig braunrot, an einem Ende R entwickelt, am anderen abgebrochen. Trotz vorsichtigen Erwärmens stellen sich Risse parallel zur Basis ein, die Farbe wird leuchtender. Im Dunkeln ist ganz schwache Phosphoreszenz zu bemerken. Die Temperatur steigt auf 510°C , nach 25 Minuten völlige Entfärbung, in der Kälte schwach grünlich.

No. 3. Hellbräunlichrot, ohne Risse, R entwickelt. Vorsichtig erwärmt, entstehen keine Sprünge, die Farbe geht bei 300°C in eine Nuance bräunlichgrünlichrot über und verblaßt langsam. Bei 460°C bräunlichgelb, unterbrochen, erkaltet Farbe wie zu Anfang bräunlichrot. Weiter erhitzt auf 500°C , nach 40 Minuten grünlichgelb, dann gelb, dann hellgrün. Inzwischen ist die Temperatur auf 520°C gestiegen. Beim Erkalten schön hellgrünlich.

No. 4. Der Kristall ist am entwickelten Ende rot, am anderen grün, von einigen Rissen parallel zur Basis durchzogen. Beim Erwärmen beginnt die rötliche Färbung ins Bräunliche überzugehen, dann zu verschwinden. In der Wärme, 500°C , ganz schwach rosa, auch beim Erkalten. Weiter erhitzt bei konstanter Temperatur 1 Stunde lang 515°C hellgrünlich, nahezu farblos, auch bei Zimmertemperatur.

Auch bei diesen Entfärbungen sind Spuren von H_2O und CO_2 und geringe Beschläge durch Destillationsprodukte nachzuweisen. Weil sie aber nicht nur beim entfärbbaren roten, sondern fast noch stärker beim unveränderlichen grünen Turmalin auftreten, werden sie mit dem färbenden Agens nichts zu tun haben. Dieses scheint nicht flüchtig und nicht organischer Natur zu sein. In farblos oder schwach grünlich gewordenen Kristallen ist es in anderer Modifikation noch vorhanden und kann durch geeignete Behandlung wieder zum Vorschein gebracht werden.

Ein Einfluß des umschließenden Gases auf die Entfärbung konnte auch bei Turmalin nicht festgestellt werden.

Behandlung mit Radiumstrahlen.

Der in den Versuchen in Sauerstoff unter No. 4 beschriebene Kristall wurde 32 Tage der Radiumbestrahlung ausgesetzt. Anfangs zeigte sich keine Änderung, dann im Dunkeln schwache Phosphoreszenz und schließlich durchgehend hellrötliche Färbung. Die Farbe war ziemlich lichtbeständig und hatte in 4 Wochen kaum abgenommen.

Die durch Glühen grünlich gewordenen Kristalle sind ebenfalls lichtbeständig, und auch ein im Dunkeln aufbewahrter Kristall hat sich nicht verändert.

5. Topas von Brasilien.

Den Schluß in der Reihe der Untersuchungen bildet der brasilianische Topas. Die ursprüngliche Farbe dieses Minerals ist hell bis orange-gelb. Bekannt ist ferner, daß sie durch Glühen in Rosa bis Rötlichviolett übergeht. Diese Eigenschaft findet in der Edelsteinschleiferei Verwendung. WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU halten das die Gelbfärbung bedingende Agens für organisch, während das Rosa durch Chrom hervorgerufen sein soll.

Auch hier wurde die Abhängigkeit der Farbenänderung von oxydierendem und reduzierendem Gas untersucht, ebenso wurde auf Gegenwart von Verbrennungsprodukten organischer Substanzen in den durchgeleiteten Gasen geprüft.

Der Gang der Untersuchungen ist unverändert.

Das Material wurde vorher gut mit Salpetersäure, Äther, Alkohol und destilliertem Wasser gereinigt und im Exsikkator getrocknet.

Entfärbungsversuche mit Topas in Wasserstoff.

No. 1. Ein leuchtend gelblichbrauner Kristall wird langsam erwärmt. Es bilden sich schwärzliche Absonderungen auf einzelnen Rissen, während die Farbe mit 300° C beginnend verblaßt. Nach 20 Minuten sind 500° C erreicht, der Kristall ist hell rosa geworden mit einem Stich ins Gelbliche; nach weiterem Erhitzen bei konstanter Temperatur hell rosa. Weitere Temperatursteigerung auf 750° C, in der Hitze farblos, erkaltend schwach rosa, intensiver bei Zimmertemperatur.

Bei nochmaligem Glühen bleibt der Topas auch in der Hitze rötlich, und die Farbe nimmt nicht mehr an Intensität zu. Im Gasausflußrohr findet sich ein schwacher Beschlag.

No. 2. Hellgelblich gefärbt, wird vorsichtig erwärmt, zerspringt aber doch. Die Entfärbung beginnt bei 300°C und ist vollendet bei 430°C . In der Hitze völlig farblos, beim Erkalten schwach rötlich. Hier verschwindet die rötliche Farbe nicht wieder in der Glühhitze, wird aber beim Erkalten ein wenig intensiver. Höchste Temperatur 780°C . Schwacher Beschlag, keine schwärzlichen Absonderungen.

No. 3. Der Topas ist bräunlichgelb, von Rissen durchsetzt. Er wird vorsichtig erwärmt auf 300°C und beginnt, sich ein wenig zu entfärben. Die Temperatur steigt langsam, weiteres Verblassen, schwärzliche Absonderungen auf Rissen, völlig farblos in der Hitze, 440°C . Beim Erkalten schwach rosa. Beschlag.

No. 4. Kristall bräunlichgelb, von Rissen durchsetzt. Entfärbung beginnend bei 300°C , hell bräunlichgelb, Stich rötlich, 405°C . Die Temperatur wird eine Stunde beibehalten hellgelb, bei 500°C schwach rosa, beim Erkalten intensiver. Keine Absonderungen. Schwacher Beschlag.

Die Menge abgesonderten Wassers ist so gering, daß eine Färbung des geglühten Ferrosulfates kaum zu sehen ist, ebenso sind nur Spuren eines Niederschlages von BaCO_3 vorhanden. Zur Feststellung, ob die schwärzlichen Absonderungen Kohle sind, werden die Kristalle 1 und 3 in Sauerstoff längere Zeit auf Rotglut gehalten, eine Verbrennung tritt aber nicht ein.

Entfärbungsversuche mit Topas in Sauerstoff.

No. 1. Der Kristall ist bräunlichgelb mit einem Stich ins Rötliche. Er wird langsam erwärmt, um ein Zerspringen zu verhüten. Bei 310°C ist zuerst Entfärbung zu bemerken. Die Temperatur steigt während einer Stunde auf 440°C , die bräunlichgelbe Farbe ist verschwunden. An einem Ende erscheint der Kristall mehr gelblich, am anderen mehr rötlich. Beim Erkalten schwach bräunlich an einem, schwach rötlich am anderen Ende. Von neuem stark erhitzt, 780°C , durchgehend rosa, intensiver beim Erkalten. Schwacher Beschlag.

No. 2. Kristall von rötlichbrauner Farbe, durchsichtig klar, von wenigen Rissen durchsetzt. Erwärmt verhält er sich wie No. 1. Bei 300° C langsame Entfärbung und Übergang ins Rötliche. Nach 2 Stunden ist der Topas schwach rosa, 445° C, beim Erkalten wird die Farbe intensiver. Wenig Beschlag.

No. 3. Bräunlichgelb mit vielen Rissen. Langsam erwärmt, Verschwinden der bräunlichen Farbe bei 320° C, schwärzliche Absonderung auf den Rissen in großer Zahl, sie stören die Beobachtung der Umfärbung. 450° C. Bei weiterer Temperatursteigerung keine merkliche Änderung, die Rotglut verdeckt die Eigenfarbe. Die Hitze wird längere Zeit auf 765° C gehalten, um ein Verbrennen der Absonderungen zu ermöglichen, dies tritt aber nicht ein. Beim Erkalten ist der Topas an den von Sprüngen freien Stellen rosa, an den anderen erscheint er infolge der Einschlüsse bräunlich rosa. Mäßiger Beschlag.

Auch bei dieser Versuchsreihe sind Spuren von CO_2 und H_2O nachweisbar. Ebenso entstehen geringe Spuren von Destillationsprodukten, deren chemischer Charakter nicht zu erkennen ist.

Die Glühversuche haben auch in diesem Falle eine Unabhängigkeit der Entfärbung vom umschließenden Gase ergeben. Das Vorhandensein von H_2O und CO_2 hat mit der Farbe nichts zu tun. Die schwärzlichen Absonderungen sind nicht organisch, also keine Kohle, weil sie sowohl in H wie in O entstehen. Auch bei Topas ist das die gelbe Farbe bedingende Agens nicht flüchtig, es kann durch Radiumbestrahlung wieder zum Vorschein gebracht werden.

Einwirkung der Radiumstrahlen.

Der unter No. 2 in O geglühte Topas wurde exponiert. Es zeigte sich im Dunkeln starke Phosphoreszenz und nach 24 Stunden eine schwache orange Färbung. Dieselbe nahm zu und erreichte nach 3 Tagen ihr Maximum. Die gefärbte Partie hatte die ungefähre Form einer Halbkugel und war an der Basis nahe dem Radiumpräparat am intensivsten. Jetzt wurde der Kristall an dem noch nicht gefärbten Ende bestrahlt, auch hier trat nach kurzer Zeit Färbung ein. Es

machte den Eindruck, als ob die Bestrahlung von einer Basisfläche aus schneller zum Resultat führte wie bei der Exposition auf einer Prismenfläche. Die schließlich erzeugte Pigmentierung ist intensiver wie die Farbe vor dem Glühen, außerdem ist sie lichtbeständig.

Ein in Wasserstoff erhitzter Kristall (No. 2) zeigte ebenfalls kurz nach der Exposition starke Phosphoreszenz und nach 3 Tagen intensive orangebräunliche Färbung. Die Intensität war auch in diesem Falle stärker wie vor dem Glühen.

Zum Vergleiche wurde nun noch ein nicht geglühter gelblichbrauner Topas bestrahlt. Auch bei ihm wurde die Farbe ein wenig dunkler, allerdings nicht so stark wie bei geglühten Kristallen.

Ergebnis der Untersuchung.

Die Änderung, welche die Farbe der untersuchten Mineralien bei höherer Temperatur erleidet, ist unabhängig von dem Gas, in dem die Mineralien erhitzt werden.

Die Temperatur, bei der die Entfärbung eintritt, ist bei derselben Substanz von der Größe der Kristalle oder Bruchstücke abhängig und nähert sich unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr einem Minimum, je kleiner die Stücke sind.

Geringe Spuren in der Hitze flüchtiger Einschlüsse waren oft vorhanden, eine Beziehung dieser zur Färbung war nicht nachweisbar.

Bei hoher Temperatur entfärbte Mineralien nehmen durch Radiumbestrahlung wieder Farbe an; die Farbe ist der, welche das Mineral ursprünglich zeigte, ähnlich. Zirkon wird wieder braun, Amethyst violett, Rauchquarz braun, roter Turmalin wird wieder rot, rosa Topas orangerot.

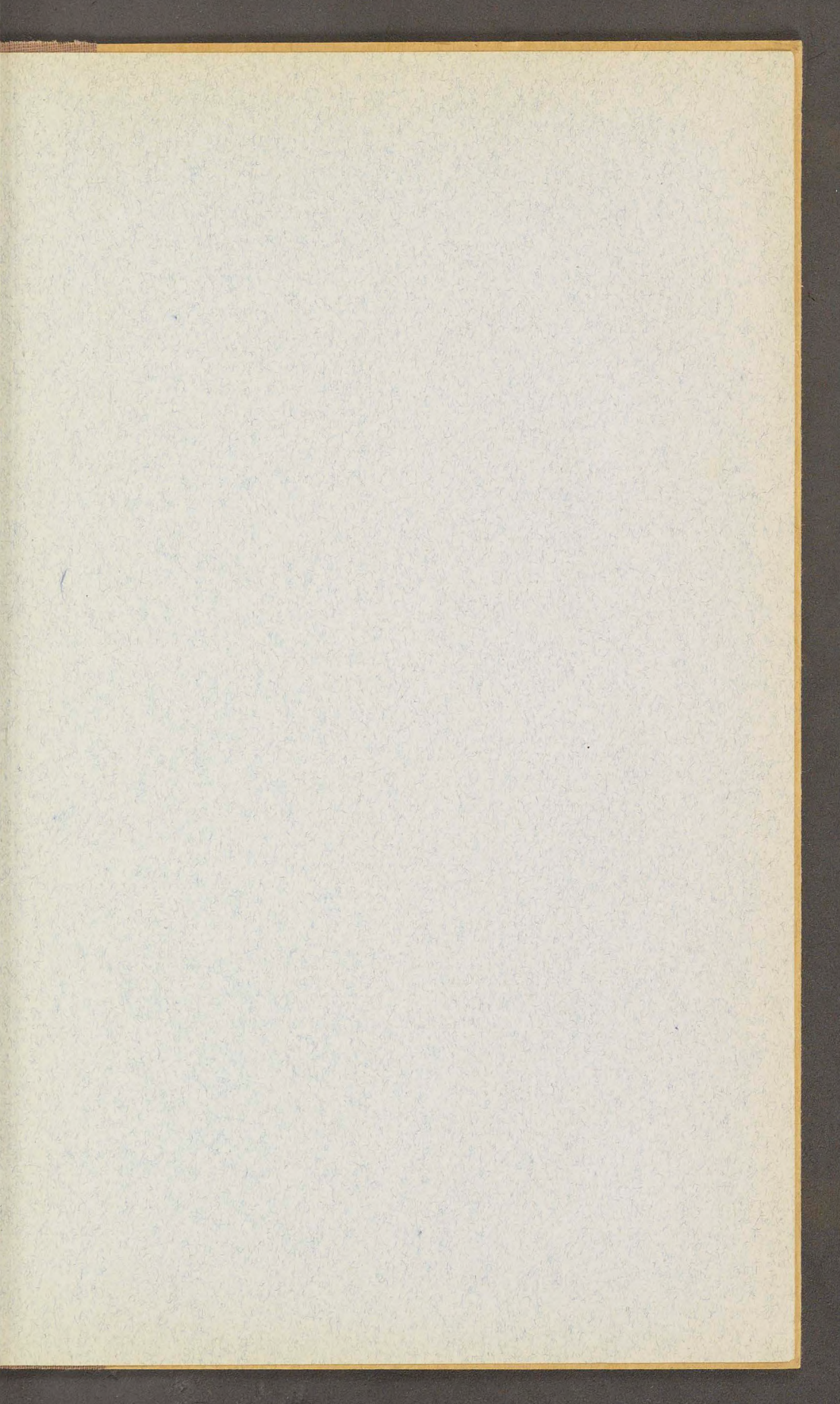
Es ist wahrscheinlich, daß anorganische Substanz, welche nicht die des Minerals zu sein scheint, die Färbung hervorruft. Der Zustand, in dem sich diese färbende Substanz befindet, wird durch hohe Temperatur in der Weise verändert, daß sich das Färbvermögen verliert. Durch Radiumstrahlen, in manchen Fällen auch durch Sonnenlicht wird der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt, und das Mineral nimmt seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Die Entfärbung durch Radiumbestrahlung gefärbter Kristalle geht wieder in derselben Weise vor sich wie bei der natürlichen Färbung.

Die Wiederfärbung bei Radiumbestrahlung ist auch unabhängig von dem Gas, in welchem die Mineralien eingeschlossen sind.

Die Natur und der Zustand des färbenden Stoffes ist nicht bekannt.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. BRAUNS für das mir stets entgegengebrachte Interesse und die freundliche Unterstützung, Herrn Prof. Dr. HARRIES für die liebenswürdige Überlassung des Radiumpräparates zu danken.



Druck von Carl Grüniger, Stuttgart.

